

SÉRIE A, N° 1729

N° D'ORDRE :

2595

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jacques YVON

Ancien Élève de l'École Normale Supérieure
Professeur au Lycée Henri IV

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LA THÉORIE CINÉTIQUE DES LIQUIDES :
FLUCTUATIONS EN DENSITÉ ET DIFFUSION DE
LA LUMIÈRE.

2^e THÈSE — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 1937, devant la Commission d'Examen

13 JUIL 1937

MM. E. BLOCH..... *Président*

BRUHAT.....

F. PERRIN.....

} *Examinateurs*

PARIS

HERMANN ET C^{ie}, ÉDITEURS

6, RUE DE LA SORBONNE, 6

1937

SÉRIE A, N° 1729

N° D'ORDRE :

2595

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jacques YVON

Ancien Élève de l'École Normale Supérieure
Professeur au Lycée Henri IV

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LA THÉORIE CINÉTIQUE DES LIQUIDES :
FLUCTUATIONS EN DENSITÉ ET DIFFUSION DE
LA LUMIÈRE.

2^e THÈSE. — [PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le

1937, devant la Commission d'Examen

MM. E. BLOCH.....	<i>Président</i>
BRUHAT.....	} <i>Examineurs</i>
F. PERRIN.....	

PARIS
HERMANN ET C^{ie}, ÉDITEURS
6, RUE DE LA SORBONNE, 6

1937

FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire M. MOLLIARD.
Doyen C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du Globe.

<i>Professeurs honoraires...</i>	{	H. LEBESGUE.	PÉCHARD.	MARCHIS.
		A. FERNBACH.	FREUNDLER.	VESSIOT.
		Émile PICARD.	AUGER.	PORTIER.
		Rémy PERRIER.	BLAISE.	MOLLIARD.
		Léon BRILLOUIN.	DANGEARD.	LAPICQUE.
		GUILLET.	LESPIEAU.	

PROFESSEURS

G. BERTRAND.....	T	Chimie biologique.	L. JOLEAUD.....	Paléontologie.
M. CAULLERY.....	T	Zoologie (Évolution des êtres organisés).	ROBERT-LÉVY.....	T
			F. PICARD.....	Physiologie comparée.
G. URBAIN.....	T	Chimie générale.		Zoologie (Évolution des êtres organisés).
Émile BOREL.....	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	Henri VILLAT.....	T
				Mécanique des fluides et applications.
Jean PERRIN.....	T	Chimie physique.	Ch. JACOB.....	T
H. ABRAHAM.....	T	Physique.	P. PASCAL.....	T
E. CARTAN.....	T	Géométrie supérieure.	M. FRÉCHET.....	T
A. COTTON.....	T	Recherches physiques.		Calcul différentiel et calcul intégral.
J. DRACH.....	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	E. ESCLANGON.....	T
			M ^{me} RAMART-LUCAS	T
Charles FABRY.....	T	Enseignement de Physique.	H. BÉGHIN.....	T
				Astronomie.
Charles PÉREZ.....	T	Zoologie.	Foch.....	T
Léon BERTRAND...	T	Géologie structurale et géologie appliquée.		Mécanique expérimentale des fluides.
			PAUTHENIER.....	Physique (P. C. B.).
E. RABAUD.....	T	Biologie expériment.	De BROGLIE.....	T
M. GUICHARD.....		Chimie minérale.	CHRÉTIEN.....	Théories physiques.
Paul MONTEL.....	T	Théorie des fonctions et Théorie des transformations.	P. JOB.....	Optique appliquée.
			LABROUSTE.....	Chimie générale.
P. WINTREBERT...	T	Anatomie et histologie comparées.	PRENANT.....	Physique du Globe.
			VILLEY.....	Zoologie.
L. BLARINGHEM...	T	Botanique.		Mécanique physique et expérimentale.
O. DUBOSCQ.....	T	Biologie maritime.	BOHN.....	Zoologie (P. C. B.).
G. JULIA.....	T	Mécanique analytique et mécan. céleste.	COMBES.....	T
			GARNIER.....	Physiologie végétale.
C. MAUGUIN.....	T	Minéralogie		Mathématiques générales.
A. MICHEL-LÉVY...	T	Pétrographie.	PÉRÈS.....	Mécanique des fluides.
H. BÉNARD.....	T	Mécanique expérimentale des fluides.	HACKSPILL.....	Chimie (P. C. B.).
A. DENJOY.....	T	Application de l'analyse à la géométrie.	LAUGIER.....	T
			TOUSSAINT.....	Physiologie générale.
L. LUTAUD.....	T	Géographie physique et géologie dynamique.		Technique Aéronautique.
Eugène BLOCH.....	T	Physique théorique et physique céleste.	M. CURIE.....	Physique (P. C. B.).
			G. RIBAUD.....	T
G. BRUHAT.....		Physique.	CHAZY.....	T
E. DARMOIS.....		Physique.	GAULT.....	Mécanique rationnelle.
A. DEBIERNE.....	T	Physique générale et radioactivité.	CROZE.....	Chimie (P. C. B.).
			DUPONT.....	Recherches physiques
A. DUFOUR.....	T	Physique (P. C. B.).	LANQUINE.....	T
L. DUNOYER.....		Optique appliquée.	VALIRON.....	Théories chimiques.
A. GUILLIERMOND..	T	Botanique.		Géologie.
M. JAVILLIER.....		Chimie biologique.	BARRABÉ.....	Mathématiques générales.
				Géologie structurale et géologie appliquée.
			MILLOT.....	Zoologie (P. C. B.).
			F. PERRIN.....	Théories physiques.
			VAVON.....	Chimie organique.
			G. DARMOIS.....	Calcul des Probabilités et Physique
				Mathématique.

Secrétaire A. PACAUD.
Secrétaire honoraire..... D. TOMBECK.



A MADAME JACQUES YVON



Digitized by the Internet Archive
in 2026

SOMMAIRE

INTRODUCTION. — Ce mémoire a pour but l'étude théorique de la diffusion sans changement de longueur d'onde de la lumière par un fluide monoatomique. Choix d'une méthode statistique : la théorie cinétique, telle qu'elle a été codifiée par Gibbs, paraît convenir pour traiter les problèmes relatifs aux liquides.

CHAPITRE I. — Fluctuations en densité. Ces fluctuations sont l'une des causes essentielles de la diffusion. — 1. Le calcul des moyennes dans un système constitué par un grand nombre de molécules ; premier exemple : définition de la densité locale, valable aussi bien pour un liquide où elle est continue que pour un cristal où elle est quasi-discontinue. — 2. La définition des fluctuations en densité dans un liquide pur ; leur calcul classique ; formule dite de Smoluchowski pour le calcul du carré moyen $\overline{\Delta n^2}$ dans le cas d'un fluide homogène. — 3. Sur une propriété générale des fluctuations simultanées dans deux grands volumes non contigus. — 4. Le problème de l'état critique : la formule de Smoluchowski perd toute signification au point critique. Critique des théories proposées jusqu'à ce jour pour résoudre cette difficulté. — 5. Des expériences de Gouy donnent la clé du problème : au point critique, le fluide n'est pas homogène à cause de l'action de la pesanteur ; c'est pourquoi la formule de Smoluchowski est défailante. Le calcul des fluctuations dans un fluide rendu inhomogène par la pesanteur doit être entrepris ; il pose des problèmes de mécanique statistique à résoudre d'abord. — 6. Les densités simultanées, notion due à Ornstein et Zernike, fondamentales dans la statistique des milieux moléculaires et particulièrement des liquides, sont définies. — 7. Expression du carré moyen de la fluctuation en fonction de la densité simultanée double. Expression générale de la densité simultanée double en fonction du nombre total des molécules. — 8. Étude statistique de la répartition d'un fluide en équilibre thermodynamique dans un champ de forces : application de la méthode générale d'Ursell. La formule (90) donne la densité en fonction du champ ; la formule (94) donne le champ en fonction de la densité : elle est très importante et générale, convient pour un gaz, un liquide, pour la zone de séparation liquide-gaz et pour un solide cristallisé. L'équation d'état, déjà donnée par Ursell, s'en déduit. Ensuite sont données deux expressions de la densité simultanée (98) valable aux petites distances, (101) valable aux grandes. — 9. Expression du carré moyen des fluctuations améliorée d'après (101) ; le volume où sont calculées les fluctuations est beaucoup plus petit que le volume total. — 10. Le champ de forces est supposé uniforme : c'est le champ de pesanteur ; le carré moyen cherché s'évalue alors de manière complète à partir de paramètres macroscopiques ; le résultat est satisfaisant même pour l'état critique. — 11. Nouvelle démonstration de l'importante formule d'Ornstein et Zernike, qu

exprime le coefficient de compressibilité en fonction de la densité simultanée.

CHAPITRE II. — Fluctuations en densité et en concentration dans les mélanges binaires. — 1. Définition des fluctuations. Leur calcul pour un mélange homogène. Les calculs antérieurs d'Einstein étaient incomplets, ceux de Raman et Ramanathan inexacts. Résultats essentiels formulés en (144), (145), (146), (147), (148). — 2. Au point critique, de miscibilité complète, les résultats précédents perdent leur signification. Une théorie, similaire à celle développée pour un fluide pur et qui consiste à tenir compte du rôle de la pesanteur, conduit à une évaluation partielle des fluctuations, satisfaisante dans tous les cas. Remarques expérimentales.

CHAPITRE III. — Esquisse d'une représentation de l'agitation thermique dans un fluide sous forme ondulatoire qui tient compte, contrairement aux conceptions d'Einstein, de la structure moléculaire des fluides.

CHAPITRE IV. — Théorie cinétique de la constante diélectrique d'un liquide monoatomique non polaire. Théorie de la réfraction. — 1. Rappel des hypothèses classiques sur a) la polarisation d'un atome placé dans un champ électrique uniforme, b) le champ électrique produit par l'atome polarisé, c) la polarisation d'une molécule complexe. — 2. Formule générale (200) de polarisation d'un système de molécules monoatomiques non polaires dans un champ électrique. Théorie générale des milieux polarisés fluides, résumée par (207), (208) et (211). Cas d'un fluide homogène isotrope et d'un champ uniforme : la constante diélectrique (220). — 3. Rappel des hypothèses classiques sur la polarisation d'une molécule simple placée dans une onde lumineuse et sur l'onde diffusée. — 4. Généralisation des résultats de l'électrostatique : théorie de la propagation de la lumière et de la réfraction dans un fluide monoatomique transparent, résumée par (236), (237), (238), (241). — 5. Remarques sur la formule de Lorenz-Lorentz. Le développement numérique de la théorie montre pourquoi la formule de Lorenz-Lorentz est bien vérifiée par les fluides monoatomiques.

CHAPITRE V. — Diffusion de la lumière. — 1. Moyennes à calculer. Expression (256) donnant la fluctuation du moment électrique d'une molécule. — 2. Calcul de la moyenne fondamentale. Nouvelle démonstration de la formule d'Ornstein et Zernike. — 3. Formulaire. Méthodes générales de calcul. Généralisations de la formule d'Ornstein et Zernike. — 4. Calcul de la seconde moyenne. — 5. Calcul de la troisième moyenne. Moyenne générale. Le rôle de la réfraction qui conduit la lumière vers le milieu d'observation (vide) est mis en évidence. — 6. Rapport de Rayleigh. Sa définition. Ses différentes expressions. Il est peut-être permis d'extrapoler la formule obtenue pour des liquides à molécules anisotropes. — 7. Résultat essentiel pour le rapport de Rayleigh ; résumé des hypothèses ; rappel des notations ; distinction entre diffusion Rayleigh et diffusion Raman. Les données expérimentales. Application au benzène : accord passable ; à l'eau : accord médiocre. — 8. La variation du rapport de Rayleigh avec la longueur d'onde. Données : elles sont incomplètes malheureusement. L'effet de la température est mal connu. — 9. Conclusions. — 10. Remarques sur les phénomènes mis en évidence par Rousset et par Krishnan et partiellement prévus par Ornstein et Zernike.



INTRODUCTION

L'ÉTUDE théorique de la diffusion sans changement de longueur d'onde de la lumière par un liquide en équilibre thermodynamique n'a été abordée sérieusement jusqu'à présent que par Rocard. Cet auteur a montré clairement [1, p. 188 et 2, p. 265] que le problème de la diffusion est étroitement lié à celui de la structure des liquides, mais il s'est contenté d'adopter à propos de cette structure des hypothèses un peu sommaires si bien que la solution qu'il a donnée dans des mémoires d'une lecture attachante n'est pas définitive.

Je me propose dans le présent travail de reprendre cette étude. Pour faciliter ma tâche je me suis limité au point de vue classique et j'ai choisi le modèle moléculaire le plus simple possible : les molécules sont de forme sphérique et isotropes au point de vue optique. Par contre le rôle de la structure complexe des liquides a été traité de manière rigoureuse. Il s'est trouvé que le problème de la diffusion, ainsi restreint, aboutit à une solution concise et adaptée aux calculs numériques. La vérification de la formule obtenue relativement à l'intensité de la lumière diffusée par un liquide doit donc servir de critérium au sujet des hypothèses que j'ai adoptées sur la structure des liquides ; malheureusement les liquides dont les molécules réalisent le modèle moléculaire choisi et qui sont les liquides monoatomiques n'ont pas été étudiés expérimentalement jusqu'à présent : la vérification ne peut donc être tentée que médiocrement à l'aide de données relatives à des liquides constitués de molécules complexes. Avant d'arriver à ce résultat insuffisant il m'a fallu d'ailleurs revoir ou compléter différents raisonnements de mécanique statistique ou d'optique molé-

culaire, ce qui a conduit à quelques conclusions intermédiaires qui sont nouvelles.

En fait d'hypothèses sur la structure des liquides, j'ai admis simplement que les propriétés des liquides en équilibre thermodynamique ne sont rien d'autre que des conséquences de la théorie cinétique des gaz classique, du moins telle qu'elle a été codifiée par Gibbs dans « *Elementary principles in statistical Mechanics* » [3]. Ces principes constituent un corps de doctrine presque tout à fait cohérent, auquel on peut reprocher seulement de ne pouvoir montrer clairement pourquoi un système matériel quelconque abandonné à lui-même tend vers l'équilibre thermodynamique. Cette critique a peu d'importance pour les recherches qui suivent puisqu'elles utilisent uniquement des raisonnements relatifs à l'équilibre.

Slater [4] a présenté la transposition ondulatoire de la mécanique statistique classique ; c'est avec cette statistique seulement que pourra s'édifier une théorie tout à fait définitive des liquides. La statistique classique, beaucoup plus maniable, constitue toutefois une bonne approximation lorsque la température n'est pas trop basse, parce que les interactions moléculaires ne sont pas très intenses et parce que, avec le modèle moléculaire choisi les rotations des molécules sur elles-mêmes sont exclues. Il ne sera peut-être pas inutile d'ailleurs d'avoir reconnu les phénomènes que peut interpréter la statistique classique et dont l'aspect essentiel par suite ne sera pas à attribuer à quelque particularité encore mal connue de la mécanique ondulatoire. Enfin certaines formules difficiles à démontrer mais élégantes de statistique classique qu'il a fallu établir mettront peut-être sur la voie de formules analogues dans la nouvelle statistique.

La théorie des liquides n'est qu'une branche de la théorie générale des différents états de la matière, qui concerne aussi l'état gazeux et les états solides cristallin et vitreux. La mécanique statistique a servi avec succès à la théorie des gaz : cela a constitué la théorie cinétique des gaz ; les chapitres que je vais développer de la théorie des liquides méritent donc d'être considérés comme des chapitres de la « théorie cinétique des liquides ». Comme la théorie des gaz est beaucoup plus avancée que celle des liquides, l'habitude s'est répandue d'appeler la théorie des gaz du terme trop bref de « théorie cinétique » et aussi s'est répandue l'erreur

plus grave de généraliser les résultats de la théorie cinétique des gaz et de les appliquer indûment aux liquides. Le présent travail a la prétention d'échapper à cette critique.

Puisque la mécanique statistique réussit avec les liquides, il paraît vraisemblable qu'elle doit réussir aussi à propos de l'état solide, en particulier avec l'état cristallisé ; jusqu'à présent pourtant il n'y a pas grand rapport entre la théorie des liquides et celle de l'état cristallin ; cela tient à une disposition essentielle de la théorie des solides : cette théorie construit d'abord le réseau cristallin, si bien décrit par les spectres de rayons X, en négligeant l'agitation thermique, ce qui supprime le problème statistique initial posé par les autres états de la matière ; elle se contente ensuite d'envisager les perturbations de petite amplitude qui écartent à chaque instant les particules de leur position moyenne. C'est pourquoi la statistique du milieu cristallin a actuellement un aspect foncièrement différent de celle des liquides. Les deux points de vue devront néanmoins se rapprocher dans la suite : il m'apparaît comme certain déjà que les équations générales que j'établirai sur la répartition des molécules dans un liquide s'appliquent sans aucune modification au problème du solide.

Comme les recherches expérimentales récentes ont montré une certaine continuité dans les propriétés d'une substance lors de la fusion (voir Magat [5] et aussi Fowler [6]), plusieurs auteurs ont eu l'idée non pas de rapprocher la statistique du solide de celle qui convient aux liquides mais au contraire d'appliquer aux liquides les procédés qui ont réussi avec les solides cristallisés. Comme la théorie des solides est plus avancée que celle des liquides, on pouvait espérer résoudre dans cette voie, rapidement et par simple analogie, des problèmes ardu. (La continuité en question n'est peut-être pas d'ailleurs une propriété générale : c'est du moins l'opinion de Randall après analyse du bismuth aux rayons X[87]).

C'est ainsi qu'a pris naissance l'hypothèse d'une structure microcristalline des liquides ; Müller [7] a par exemple développé récemment une théorie de l'optique des fluides transparents fondée en particulier sur cette hypothèse de Stewart [86] : on suppose l'existence dans un liquide, autour d'une molécule donnée, d'un groupe de 20 à 30 molécules distribuées suivant un réseau ; une molécule qui appartient au groupe ne peut occuper qu'une série discontinue de positions ; au contraire la position d'une molécule qui n'appar-

tient pas au groupe est à peu près indépendante de la position de la molécule centrale.

Il est difficile de comprendre comment se juxtaposent les différents groupes microcristallins dont l'ensemble constitue le liquide. Müller ne donne aucune précision à ce sujet. Cet auteur a sans doute pris l'idée de structure microcristalline trop à la lettre : il y a certes une certaine régularité dans la distribution des molécules d'un liquide, qui est mise en évidence par l'étude de la diffusion des rayons X ; mais cette régularité n'est pas statique comme pour un solide, elle n'est que statistique. Il ne semble pas qu'il y ait avantage à se représenter cette régularité en déformant l'image que l'on a de la régularité cristalline, comme ont essayé de le faire également Prins et Petersen [8] et Bernal [78].

L'hypothèse microcristalline paraît avoir trouvé un renfort dans la notion de groupe cybotactique introduite autrefois à la suite de l'étude du point critique : il est certain que dans le domaine critique les molécules ont tendance à se grouper les unes au voisinage des autres pour former des essaims instables qui laissent entre eux un vide relatif. Mais les essaims cybotactiques ne présentent aucun caractère microcristallin. D'un liquide ordinaire il est permis de dire qu'il constitue tout entier un seul groupe cybotactique.

Une autre conception empruntée à la théorie des solides est celle d'ondes d'agitation thermique. Le chapitre III est destiné à montrer comment cette conception doit être envisagée pour être incorporée de manière cohérente dans la théorie moléculaire et déductive exposée ici.

Rappelons enfin les calculs de Bernal et Fowler et de Magat sur l'eau, de London sur l'hélium au zéro absolu ; les hypothèses d'Andrade à propos de la viscosité, les relations empiriques trouvées par Bauer, Magat et Surdin, qui fourniront à la théorie des liquides de nouveaux problèmes à résoudre, mais qui ne peuvent nous servir de point de départ [88].

Pour ce qui regarde l'action d'une onde lumineuse sur une molécule, nous adopterons également des hypothèses très simples. Quoique la théorie ondulatoire de ce phénomène, qui nous intéresse seulement loin de la résonance, soit beaucoup plus avancée que celle de l'équilibre thermodynamique — le lecteur se reportera par exemple à l'article de Placzek du *Handbuch der Radiologie* [9] — je me suis contenté à ce sujet des idées classiques émises autrefois

par Lorentz [10] parce que les deux doctrines ne présentent de différences pratiques essentielles que pour les molécules complexes, qui sont exclues *a priori* des problèmes thermodynamiques que nous sommes en état d'aborder.

Il y a là une manière de procéder qui n'est encore que provisoire : en effet le modèle moléculaire sur lequel on a l'habitude de raisonner est extrêmement artificiel ; qu'on s'en fasse l'image caricaturale suivante : une coquille qui possède des propriétés uniquement mécaniques, transparente comme le vide et qui loge en son centre un résonateur optique incapable d'actions mécaniques. En réalité ce sont les mêmes résonateurs périphériques qui sont responsables à la fois des phénomènes optiques et des phénomènes mécaniques : seule la mécanique ondulatoire est capable de réunir dans la même synthèse ces deux classes de phénomènes.

CHAPITRE I

Depuis les travaux de Smoluchowski on sait que les fluctuations en densité sont l'une des causes de la diffusion de la lumière dans les fluides et la cause essentielle de l'opalescence critique. C'est pourquoi je commence par étudier les fluctuations en densité, sans faire aucune allusion à l'optique. Rappelons seulement que ce qui importe surtout pour l'étude de la diffusion est le calcul du carré moyen de ces fluctuations.

1. Le calcul des moyennes. — Appliquons donc la statistique dont Gibbs a donné le modèle ; j'ai déjà indiqué la manière de s'y prendre dans un mémoire antérieur [11] ; je renverrai à ce mémoire le moins possible parce que je désire développer ici une nouvelle méthode d'approximations successives, méthode inaugurée par Ursell et qui nécessite un exposé complet.

Le fluide théorique est constitué par des molécules très nombreuses, supposées pour le moment toutes identiques, et numérotées de 1 à N . A l'instant t la molécule numérotée J est caractérisée par les coordonnées d'espace et de vitesse x_J, y_J, z_J et u_J, v_J, w_J de son centre M_J . Nous poserons pour abréger

$$d\omega_J = dx_J dy_J dz_J \quad d\chi_J = du_J dv_J dw_J$$

et aussi

$$(1) \quad d\omega_{JK} = d\omega_J d\omega_K \quad d\chi_{JK} = d\chi_J d\chi_K.$$

Un système de valeurs de x, y, z et de u, v, w donné pour un certain instant t définit une phase du fluide. A chaque phase possible correspond un coefficient de probabilité D , fonction des $2N + 1$ variables précédentes ; D est une fonction continue, dérivable, symétrique par rapport aux diverses molécules, satisfaisant à l'équation

$$(2) \quad \iint D d\omega_{12\dots N} d\chi_{12\dots N} = 1 ;$$

de plus une grandeur F quelconque qui est fonction de la phase, autrement dit des $2N + 1$ variables, a une valeur moyenne $\bar{F}$ fonction du temps donnée par la formule

$$(3) \quad \bar{F} = \iint DF d\omega_{12} \dots d\omega_N d\chi_{12} \dots d\chi_N;$$

seules les valeurs moyennes sont accessibles à l'expérience. Il est entendu que dans les intégrales précédentes les vitesses varient de $-\infty$ à $+\infty$ et que le centre de chaque molécule prend toutes les positions à l'intérieur du récipient qui contient le fluide.

Comme application de ces notions définissons la densité moyenne dans une fraction A quelconque du volume total V du récipient ; considérons la fonction

$$F(x_j, y_j, z_j) \text{ ou plus simplement } F(M_j) \text{ ou } F_j$$

qui est égale à 1 lorsque le point M_j se trouve dans A et qui est égale à 0 lorsqu'il est à l'extérieur ; le nombre de molécules qui se trouve dans A est

$$(4) \quad \sum_1^N F_j.$$

Calculons sa valeur moyenne n ; on a d'abord évidemment

$$(5) \quad \bar{F}_1 = \iiint_A D d\omega_1 d\omega_{23} \dots d\omega_N d\chi_{12} \dots d\chi_N,$$

les limites d'intégration sont les mêmes que tout à l'heure sauf pour l'intégration qui concerne l'élément $d\omega_1$ et qui est limitée au volume A ; par raison de symétrie, on a

$$\bar{F}_1 = \bar{F}_2 = \dots = \bar{F}_N$$

et

$$(6) \quad n = N\bar{F}_1.$$

Posons alors

$$(7) \quad v_1 = N \iint D d\omega_{23} \dots d\omega_N d\chi_{12} \dots d\chi_N;$$

les limites d'intégrations sont toujours les mêmes que pour les intégrales (2) ou (3) (*) ; v_1 ne dépend que des coordonnées

$$x_1, y_1, z_1;$$

(*) Lorsqu'il en sera ainsi par la suite, les limites d'intégrations ne seront pas explicitées en général.

et peut s'écrire d'une manière plus explicite

$$v_1 = v(x_1, y_1, z_1);$$

cette fonction reçoit le nom de « densité moléculaire au point M_1 ». Il est clair que l'on a d'après (2)

$$(8) \quad \int_v v_1 d\omega_1 = N$$

et d'après (6)

$$(9) \quad n = \int_A v_1 d\omega_1.$$

2. La définition des fluctuations et leur calcul classique. —

Avant de les perfectionner, il faut reprendre les calculs des fluctuations sous leur forme classique, ce qui va nous obliger à évaluer les moyennes d'une manière moins simple que par (3). Nous ne reviendrons à l'emploi de (3) qu'au paragraphe (6).

Le volume A contient donc un nombre de molécules

$$\Sigma F_j$$

variable d'une phase à l'autre ; posons

$$(10) \quad \Delta n = \Sigma F_j - n;$$

Δn est par définition la fluctuation du nombre des molécules contenues dans A pour la phase considérée. Il est clair que cette fluctuation est nulle si le volume A se confond avec le volume V et que de toute manière

$$(11) \quad \overline{\Delta n} = 0.$$

La fluctuation du nombre des molécules est accompagnée d'une fluctuation de la densité moléculaire

$$\Delta n/A;$$

ces deux fluctuations sont dans un rapport constant ; étudier l'une c'est étudier l'autre. Il est dans l'usage de considérer la seconde de ces grandeurs plutôt que la première. J'ai trouvé plus simple au contraire de raisonner en général sur la fluctuation du nombre des molécules qui sera souvent désignée ici, pour abréger, du seul terme de fluctuation.

Recherchons quelle est la probabilité d'avoir à un instant donné $n + \Delta n$ molécules dans A et par suite $N - n - \Delta n$ dans le volume

restant $V - A$; pour la symétrie des notations posons temporairement

$$n_A = n + \Delta n \quad n_B = N - n - \Delta n \quad B = V - A ;$$

imaginons d'abord que les n_A molécules en question se trouvent être justement les molécules numérotées depuis 1 jusqu'à n_A ; la probabilité d'avoir cette répartition est donnée par l'intégrale

$$(12) \quad J = \int_A \cdots \int_A \cdot \int_B \cdots \int_B \int D d\omega_1 d\omega_2 \cdots d\omega_{n_A} \cdot d\omega_{n_A+1} \cdots d\omega_N d\chi_{12 \cdots N} ;$$

supposons maintenant que les n_A molécules contenues dans A ont des numéros quelconques ; il y a

$$\frac{N!}{n_A! n_B!}$$

manières de répartir N molécules entre deux récipients A et B de façon que n_A quelconques d'entre elles soient dans le récipient A et le reste dans B . La probabilité cherchée est donc

$$(13) \quad \frac{N!}{n_A! n_B!} \cdot J.$$

Mais la probabilité d'une fluctuation ne nous intéresse jusqu'à présent que dans le cas d'un fluide en équilibre thermodynamique ou pour préciser d'un fluide en équilibre dans un thermostat (voir à ce sujet L. Brillouin [12]) ; on sait alors depuis Gibbs que le coefficient de probabilité D est donné par l'expression

$$(14) \quad D = e^{(\psi - E)/kT}$$

où E est l'énergie totale du système de molécules considérée comme une fonction des coordonnées de vitesse et de position des molécules, T la température thermodynamique absolue, k la constante de Boltzmann * et ψ le potentiel thermodynamique à volume constant qui figure comme une constante dans les calculs de moyennes et qui est défini par la condition (2).

Supposons maintenant que le volume A , soit comme le volume V lui-même, grand devant les dimensions moléculaires ; supposons en outre que la surface qui sépare les volumes A et B soit à peu près lisse ; alors l'énergie E se compose de trois termes : E_A énergie

(*) k est encore le rapport R/N_0 , R constante des gaz parfaits, N_0 nombre d'Avogadro.

des molécules contenues dans A , E_B énergie des molécules contenues dans B , E_M énergie mutuelle des deux groupes de molécules, dont le dernier est négligeable devant les deux autres. On peut donc poser

$$(15) \quad E = E_A + E_B,$$

l'intégrale (12) se sépare en un produit de deux intégrales et donne

$$(16) \quad \left\{ \begin{aligned} J &= e^{\psi/kT} \int_A \int e^{-E_A/kT} d\omega_{12\dots n_A} d\chi_{12\dots n_A} \cdot \\ &\int_B \int e^{-E_B/kT} d\omega_{n_A+1\dots n} d\chi_{n_A+1\dots n}; \end{aligned} \right.$$

mais le volume A considéré isolément avec ses n_A molécules a un potentiel thermodynamique ψ_A défini par une condition équivalente à (2) qui s'écrit

$$(17) \quad \int_A \int e^{(\psi_A - E_A)/kT} d\omega_{12\dots n_A} d\chi_{12\dots n_A} = 1$$

ou

$$(18) \quad e^{-\psi_A/kT} = \int_A \int e^{-E_A/kT} d\omega_{12\dots n_A} d\chi_{12\dots n_A};$$

il y a de même pour B un potentiel thermodynamique ψ_B ; ψ_B est fonction de n_B et de T comme ψ_A est fonction de n_A et de T . La probabilité (13) s'écrit donc

$$(19) \quad N! e^{(\psi - \psi_A - \psi_B)/kT} / n_A! n_B!;$$

à l'aide de la formule de Stirling on remplace

$$n! \text{ par } e^{n \log n - n};$$

on pose

$$(20) \quad \Psi = \psi - n \log n + n$$

et la probabilité s'écrit, à un facteur constant près,

$$(21) \quad \exp - (\Psi_A + \Psi_B)/kT;$$

Ψ comme ψ est un potentiel thermodynamique; pour les distinguer Gibbs [3, p. 176] qualifiait ψ d'exposant relatif aux phases « spécifiques » et Ψ d'exposant relatif aux phases « génériques »; il suffit de dire ici que Ψ se confond avec le potentiel thermodynamique à volume constant souvent formulé

$$(22) \quad \Psi = \bar{E} - TS$$

(S entropie) et que dans le cas où le fluide est homogène au sens thermodynamique Ψ est proportionnel au volume du fluide envisagé ; Ψ_A peut donc se mettre sous la forme

$$(23) \quad \Psi_A = A\Phi(T, n_A/A),$$

Φ étant une nouvelle fonction. Une telle propriété n'appartient pas à ψ .

Désignons respectivement par n_α , n_β les valeurs de n_A et de n_B qui rendent la probabilité (21) maximum ; ces valeurs vérifient les relations

$$(24) \quad \begin{aligned} n_\alpha + n_\beta &= N \\ \partial\Psi_\alpha/\partial n_\alpha &= \partial\Psi_\beta/\partial n_\beta ; \end{aligned}$$

au cours des fluctuations les écarts

$$n_A - n_\alpha \text{ et } n_\beta - n_\beta = -(n_A - n_\alpha)$$

restent très petits ou du moins de grandes valeurs de ces écarts sont très peu probables ; il est légitime de remplacer dans (21) Ψ_A et Ψ_B par des expressions approchées ; par exemple on peut poser

$$(25) \quad \Psi_A = \Psi_\alpha + (\partial\Psi_\alpha/\partial n_\alpha)(n_A - n_\alpha) + \frac{1}{2}(\partial^2\Psi_\alpha/\partial^2 n_\alpha)(n_A - n_\alpha)^2 + \dots$$

Nous allons supposer pour simplifier que le volume B est beaucoup plus grand que le volume A : B est vis-à-vis de A un immense réservoir à molécules, la fluctuation dans B est relativement beaucoup plus petite que dans A et on peut se contenter de remplacer Ψ_B par

$$\Psi_\beta + (\partial\Psi_\beta/\partial n_\beta)(n_B - n_\beta) ;$$

limitons d'ailleurs (25) aux termes du second degré par rapport à la fluctuation ; dans ces conditions la probabilité (13) ou (24) s'écrit

$$(26) \quad Ce - (\partial^2\Psi_\alpha/\partial^2 n_\alpha)(n_A - n_\alpha)^2/2kT ;$$

C est un facteur constant. Posons pour abréger

$$(27) \quad a = (\partial^2\Psi/\partial^2 n_\alpha)/2kT,$$

C est défini par la condition

$$(28) \quad \Sigma Ce^{-a(n_A - n_\alpha)^2} = 1,$$

dans la somme sous signe Σ n_A prend toutes les valeurs de 1 à N ; la valeur moyenne de n_A est alors

$$(29) \quad \bar{n}_A = n = \Sigma C n_A e^{-a(n_A - n_\alpha)^2} ;$$

le carré moyen de la fluctuation est

$$(30) \quad \overline{\Delta n^2} = \overline{(n_A - n)^2} = \Sigma C (\dot{n}_A - n)^2 e^{-a(n_A - n_\alpha)^2}.$$

On sait, *a priori*, et nous nous sommes déjà servi de ce fait, que les fluctuations un peu importantes sont peu probables, il faut donc admettre que a est positif et qu'il n'est pas très petit ; on peut remplacer les sommes qui figurent dans (29), (28), (30) par des intégrales approchées. (28) devient

$$(31) \quad \int_{-\infty}^{+\infty} C e^{-a(n_A - n_\alpha)^2} dn_A = 1$$

ou

$$(32) \quad C = (\pi/a)^{\frac{1}{2}};$$

(29) devient

$$(33) \quad n = C \int_{-\infty}^{+\infty} n_A e^{-a(n_A - n_\alpha)^2} dn_A$$

et montre que n et n_α doivent être confondus avec les approximations que nous avons faites. Enfin (30) devient

$$(34) \quad \overline{\Delta n^2} = C \int_{-\infty}^{+\infty} (n_A - n)^2 e^{-a(n_A - n)^2} dn_A$$

et donne

$$(35) \quad \overline{\Delta n^2} = 1/2a.$$

Ce genre de résultat figure déjà dans la mécanique statistique de Gibbs [3] ; je n'ai fait que suivre en résumant le calcul de Gibbs ; Smoluchowski [13] a présenté depuis dans son mémoire classique les choses d'une manière un peu différente : au lieu de considérer les variations du nombre des molécules dans un volume fixe, il a évalué les variations d'un volume contenant un nombre invariable de molécules ; le point de vue que j'ai adopté ici est sans doute préférable parce qu'il s'adapte sans modification au cas d'un mélange de plusieurs corps purs et si j'ai repris les raisonnements avec quelques détails, c'est justement afin de pouvoir réviser plus loin les affirmations qui ont été publiées à propos des mélanges et qui ne me paraissent pas exactes.

Il reste à expliciter le paramètre a dans un cas important, celui où le volume A contient un fluide homogène ; la pression en est P , on a

$$(36) \quad \partial \Psi_A / \partial A = -P;$$

en s'aidant de (23) et de la définition générale du coefficient de compressibilité

$$(37) \quad \beta = - \frac{1}{A} \frac{\partial A}{\partial P} \quad (*)$$

on trouve que

$$(38) \quad \alpha^{-1} = 2kT\beta n^2/A$$

et que

$$(39) \quad \overline{\Delta n^2} = kT\beta n^2/A.$$

Désignons par ρ la densité définie comme le nombre de molécules gramme contenues dans l'unité de volume, nous arrivons à

$$(40) \quad \overline{\Delta n^2} = RT\beta \rho n,$$

ce qui correspond au résultat de Smoluchowski (celui-ci calculait en réalité non pas le carré moyen de la fluctuation, mais la moyenne de sa valeur absolue).

3. Association de volumes. — La formule (40) présente une importante propriété qui, physiquement, était à prévoir sans raisonnements complexes :

Imaginons de découper le volume total V en trois parties, A, A', B ; A' est comparable au volume A déjà envisagé, B est beaucoup plus grand ; nous supposons que A et A' sont éloignés l'un de l'autre et nous n'avons pas à admettre pour le moment que le fluide est thermodynamiquement homogène. Désignons par Δn et $\Delta n'$ les fluctuations qui se produisent dans A et dans A' , respectivement, au même instant. On a

$$(41) \quad \overline{(\Delta n + \Delta n')^2} = \overline{\Delta n^2} + \overline{\Delta n'^2} + 2\overline{\Delta n \Delta n'};$$

mais, puisque A et A' sont éloignés et « noyés » en quelque sorte dans le grand réservoir à molécules B , il paraît évident *a priori* que l'on doit avoir

$$(42) \quad \overline{\Delta n \Delta n'} = 0;$$

alors (41) devient

$$(43) \quad \overline{(\Delta n + \Delta n')^2} = \overline{\Delta n^2} + \overline{\Delta n'^2}.$$

Pour le cas particulier où le fluide est thermodynamiquement

(*) Ici β n'a bien entendu plus la même signification que ci-dessus.

homogène, la formule (40) donne aussi bien les fluctuations dans A , dans A' , que dans l'ensemble $A + A'$; les résultats auxquels elle conduit pour ces trois volumes vérifient, comme il convient, la relation (43).

4. Le problème de l'état critique. — Le résultat [40] n'a aucun sens pour un fluide à l'état critique puisque pour cet état le coefficient de compressibilité β est infini. Smoluchowski avait déjà vu cette difficulté et avait cru la résoudre en utilisant dans le développement en série (25) jusqu'aux termes du quatrième degré par rapport à $n_A - n_\alpha$; pour l'état critique on a

$$(44) \quad \partial^2 \Psi / \partial n^2 = 0 \quad \partial^3 \Psi / \partial n^3 = 0$$

et

$$\Psi_A = \Psi_\alpha + (\partial \Psi_\alpha / \partial n_\alpha)(n_A - n_\alpha) + (\partial^4 \Psi / \partial n_\alpha^4)(n_A - n_\alpha)^4 / 24.$$

On trouve alors que

$$(45) \quad \overline{\Delta n^2} = \gamma \left[\frac{T}{\rho^2 \cdot \partial^3 P / \partial \rho^3} \right]^{1/2} n^{3/2};$$

γ est une constante qui a la même valeur pour tous les fluides. Ce résultat (45) ne paraît pas satisfaisant non plus, cette fois-ci parce qu'il n'est pas conforme à (43).

Ce sont Ornstein et Zernike [14] qui se sont rendu compte les premiers de ce défaut; soucieux avant tout d'établir une théorie de la diffusion de la lumière, ils n'ont d'ailleurs pas cherché à corriger d'une nouvelle manière la formule (40), mais seulement à lui faire jouer un rôle pas trop gênant dans la théorie de la diffusion. Le problème précis, qui ne concerne pas l'optique, de trouver une formule de fluctuation dans les grands volumes pour l'état critique reste donc entier après les mémoires d'Ornstein et Zernike; il convient d'ajouter que ceux-ci ont eu le mérite considérable d'attaquer le problème des fluctuations dans les petits volumes avec une méthode, à peu près, moléculaire et qui a trouvé sa plus belle application dans le mémoire fondamental de Zernike et Prins [15] sur la diffusion des rayons X par les liquides.

Plus récemment, Rocard [16] a proposé une nouvelle conception de l'état critique, qui se rattache à une théorie générale de l'état liquide dont l'origine remonte à un mémoire d'Einstein [17] et qui a été développée après Einstein par L. Brillouin [18]. Voir aussi L. Brillouin [19] et Lucas [20].

Cette théorie consiste à représenter l'agitation thermique dans les liquides par des trains d'ondes acoustiques dont l'amplitude moyenne est nulle, mais qui ont en moyenne une certaine énergie. Il est certain que cette conception représente *a priori* une bonne part de vérité puisque tout mouvement peut s'analyser sous forme d'ondes sinusoïdales à l'aide de la série de Fourier. Pour aller plus loin, Einstein a supposé que les ondes sont harmoniques, à chacune d'elles correspond une énergie cinétique et une énergie potentielle égales ; l'énergie totale est la somme des énergies de chaque onde. On peut imaginer des ondes libres, pour lesquelles l'énergie potentielle est nulle. La fréquence de ces ondes est limitée supérieurement de manière que le nombre de degrés de liberté relatif aux ondes soit égal au nombre de degrés de liberté déduit de la structure moléculaire. Il est alors facile de procéder à la statistique des ondes et de leur appliquer le principe d'équipartition de l'énergie entre les différents degrés de liberté. Pour obtenir des résultats valables aux basses températures, il suffit de remplacer le principe d'équipartition par la formule de Planck.

Cette théorie de l'état liquide se rattache étroitement à la théorie analogue développée d'abord par Debye pour les solides. Elle se heurte à une difficulté essentielle que ne rencontre pas aussi nettement la théorie du solide : les longueurs d'onde acoustiques que l'on est amené à envisager sont comparables à la distance de deux molécules voisines. Il n'y a aucune vraisemblance, dans le désordre de l'état liquide, pour que les ondes correspondantes soient harmoniques, pour que leur énergie totale soit la somme de leurs énergies partielles. L'application de l'hypothèse des ondes d'agitation thermique à la théorie de la diffusion de la lumière montre d'ailleurs clairement les limites de validité de cette hypothèse : elle permet de prévoir de manière satisfaisante (L. Brillouin [21]) la structure fine de la lumière visible diffusée par un liquide, mais elle échoue à propos de la diffusion des rayons X.

Il faut donc considérer les ondes d'agitation thermique d'après Einstein comme une approximation mathématique commode, valable seulement quand la longueur d'onde acoustique n'est pas trop petite, qui ne prétend pas à la rigueur et qui doit céder le pas aux principes sûrs de la mécanique statistique dès que ceux-ci ne conduisent pas à des calculs inabordables. C'est pourquoi je ne puis admettre le point de vue de Rocard — il faut cependant

retenir de son travail la notion, indiscutable théoriquement, de forces capillaires.

D'une manière plus générale, la théorie des ondes d'agitation thermique mérite le reproche de n'être pas moléculaire ; elle paraît inapte à interpréter des phénomènes comme la biréfringence électrique ou magnétique qui dépendent directement de la structure moléculaire. Cet inconvénient a été sensible même dans la théorie des solides puisque Born et Karman [22] ont jugé utile de perfectionner la théorie de la chaleur spécifique des solides de manière à tenir compte de la structure moléculaire de ces corps. Le chapitre III est destiné à montrer qu'il est possible de donner des ondes d'agitation thermique une définition conforme à la structure moléculaire des liquides et à la mécanique statistique ; ces ondes ne présentent pas la même simplicité intuitive que dans la théorie ancienne : j'ai remis à plus tard d'en tirer des applications parce que ces ondes ne conduisent à aucune conclusion qui ne soit déjà impliquée dans la statistique générale.

Quoiqu'il en soit, il nous reste à trouver une inexactitude dans le raisonnement de Smoluchowski.

5. Le rôle de la pesanteur. — Je crois que cette inexactitude a pour cause l'oubli du rôle de la pesanteur.

Reportons-nous d'abord à de belles expériences de Gouy qui datent de 1893 [23]. Cet auteur a chauffé avec une extrême lenteur — il estimait l'élévation de la température à $0^{\circ}0001$ par heure, un grand nombre de tubes de Natterer diversement remplis d'anhydride carbonique.

La théorie élémentaire du phénomène affirme que les observations doivent être les suivantes : le ménisque qui sépare à basse température le fluide en deux couches se déplace quand on chauffe le tube ; pour les tubes peu remplis de fluide, le ménisque descend et finit par disparaître à la partie inférieure ; pour des tubes plus fortement remplis au contraire, le ménisque monte et vient disparaître à la partie supérieure ; enfin, pour un remplissage unique, intermédiaire entre les précédents, le ménisque reste stationnaire au milieu du tube et s'y estompe brusquement à une certaine température, à ce moment-là, il ne reste plus qu'une phase dans le tube : c'est l'état critique. D'après ces conceptions, il est invraisemblable qu'un expérimentateur puisse observer

l'état critique puisque cette observation nécessiterait : 1° un remplissage mathématiquement exact ; 2° l'absence de la plus minime inégalité de température, car celle-ci aurait pour effet de provoquer d'intenses phénomènes de convection qui trouble-raient l'équilibre.

Cette description théorique choque dès l'abord le sens physique de la continuité, et en effet Gouy a vu autre chose : la température était assez bien définie pour éliminer les convections accidentelles ; le remplissage à réaliser pour observer la disparition du ménisque ailleurs qu'aux extrémités du tube n'est pas difficile à réussir puisque, avec des tubes de 27 centimètres de hauteur, il n'est défini qu'à 7 % près. La disparition du ménisque n'est pas subite à une température déterminée : lorsque la température s'élève, le ménisque se change progressivement en une zone qui présente le phénomène de mirage et dont la hauteur peut atteindre 1 à 2 millimètres ; cette zone s'estompe ensuite peu à peu. Cette modification et cette disparition se produisent au total dans un intervalle de température à 0°001.

Il est facile de donner une interprétation de ces phénomènes, et Gouy n'y a pas manqué. Cette interprétation repose sur le fait omis par la théorie élémentaire que dans un fluide soumis à la pesanteur, la densité varie avec l'altitude ; ce phénomène est d'ailleurs d'autant plus accentué que le fluide est plus compressible, ce qui est justement le cas d'un fluide dans le domaine critique. Raisonnons sur un tube convenablement rempli et que l'on refroidit très lentement — il est plus commode de raisonner sur le refroidissement. A 1° au-dessus de la température critique, le fluide est à peu près homogène ; à 0°01 la diminution de la densité de bas en haut est appréciable ; ce n'est d'ailleurs pas une fonction linéaire de l'altitude : la compressibilité du fluide, fonction de sa densité, n'est pas la même à tous les niveaux ; à un certain niveau C , qui dépend peu de la température, la compressibilité est maximum : au voisinage de ce niveau le gradient de densité est plus grand qu'ailleurs. A 0°001 de la température critique, le phénomène s'accroît, la variation de densité est assez rapide au voisinage du niveau C pour produire le mirage. Enfin, à la température critique — dont la définition comporte une légère imprécision — la zone de mirage est remplacée par une couche capillaire qui sépare le fluide en deux phases :

en même temps pour chacune des phases la compressibilité a diminué, elles sont à peu près homogènes. Quant à la condition de remplissage, il est facile de voir qu'elle est très vague ; avec un tube de hauteur infinie en particulier, elle se réduit à une inégalité.

Le phénomène peut se mettre en équations. Désignons par ρ la densité au niveau d'altitude z , par P la pression correspondante, par M la masse de la molécule gramme, par g la valeur absolue de l'accélération de la pesanteur. La température est légèrement supérieure à la température critique. L'hydrostatique donne la relation

$$(46) \quad dP/dz = - Mg\rho$$

où

$$(47) \quad \partial P / \partial \rho \cdot d\rho / dz = - Mg\rho$$

où

$$(48) \quad d\rho / dz = - Mg\rho^2\beta.$$

Cette dernière équation montre que ρ varie rapidement avec le niveau puisque β est grand au voisinage de l'état critique. Recherchons le niveau C au voisinage duquel la variation est particulièrement rapide ; pour ce niveau on a

$$d^2\rho / dz^2 = 0$$

où d'après (47)

$$(49) \quad \partial P / \partial \rho - \rho \cdot \partial^2 P / \partial \rho^2 = 0 ;$$

sur l'isotherme il existe une densité ρ_c pour laquelle on a

$$\partial^2 P / \partial \rho^2 = 0,$$

d'autre part, pour cette densité, suivant la forme classique des isothermes, $\partial P / \partial \rho$ est très petit, si bien que cette densité vérifie pratiquement (49) : le niveau C est le niveau de la densité ρ_c .

Ces remarques cessent d'être valables quand la température se rapproche beaucoup de la température critique, c'est-à-dire à partir du moment où expérimentalement apparaît la zone de mirage : dans la zone de mirage, le rapport

$$\partial P / \partial \rho$$

ne peut plus être déduit du réseau des isothermes ; la pression au niveau z ne dépend pas seulement de la densité ρ à ce niveau,

mais aussi des actions capillaires exercées par les couches voisines. Pour ce cas, Rocard a indiqué [24], à la suite d'une théorie de la capillarité, des équations correctes dont il a remis à plus tard la discussion. Je n'ai pas l'intention de faire davantage sur cette question parce que les phénomènes paraissent suffisamment clairs, mais il reste à ce sujet un problème mathématique curieux à traiter.

De toutes ces explications, il résulte qu'il n'existe pas de fluide qui corresponde à la définition classique de l'état critique, état fluide homogène à coefficient de compressibilité infinie ; par conséquent la formule (38) qui s'applique seulement à un fluide homogène, et la formule de fluctuation (40) qui en découle, ne doivent pas être appliquées à cet état. Du même coup, elles ne comportent plus aucune objection sérieuse.

Il reste maintenant à trouver une expression du carré moyen des fluctuations qui s'applique au voisinage immédiat de l'état critique ; c'est là un exercice destiné à assouplir les méthodes de la mécanique statistique plutôt qu'une recherche susceptible de vérifications expérimentales : ces fluctuations en densité se traduisent bien par la diffusion de la lumière, mais l'on ne passe pas assez simplement de l'une à l'autre pour qu'une théorie des fluctuations puisse être considérée comme une théorie de la diffusion.

On peut se demander ce qu'il adviendrait si le champ de pesanteur disparaissait. Il semble à première vue qu'alors la difficulté représentée par (40) reparait. Je ne le pense pourtant pas, car le fluide est toujours soumis à un champ, très localisé mais très intense, le champ dû à la paroi du récipient, qui serait responsable à l'intérieur du fluide d'inhomogénéités analogues à celles dues habituellement à la pesanteur. Ce point est repris plus loin avec quelques détails.

6. Les densités simultanées. — Pour calculer les fluctuations en densité d'une manière générale, j'abandonne la méthode du § 2 ; ce qu'on va lire est la suite du § 1 ; aucune hypothèse particulière n'est faite pour le moment sur le coefficient de probabilité D , sauf que je suppose, pour simplifier, qu'il ne dépend pas du temps.

Envisageons deux fractions A et B du volume total V ; elles

n'ont aucune partie commune et, à part cela, sont quelconques. D'autre part, considérons les molécules deux à deux : le nombre de couples de molécules est égal à

$$(50) \quad \frac{1}{2}N(N-1).$$

Proposons-nous de compter le nombre de ces couples qui ont une molécule dans A et l'autre dans B : à cet effet, introduisons une fonction F_{12} de M_1 et de M_2 qui est égale à 1 quand M_1 est dans A et quand M_2 est dans B et qui est nulle dans les autres cas ; il est clair que dans tous les cas, le produit

$$F_{12} \cdot F_{21}$$

est nul. Le nombre de couples cherché est

$$(51) \quad \Sigma \Sigma (F_{12} + F_{21}) ;$$

la somme double comporte autant de termes $F_{12} + F_{21}$ qu'il y a de couples de molécules. La valeur moyenne du nombre de couples de molécules est donc

$$\frac{1}{2}N(N-1) \iint (F_{12} + F_{21}) D d\omega_{12} \dots_N d\chi_{12} \dots_N$$

ou, puisque toutes les molécules jouent le même rôle,

$$(52) \quad N(N-1) \iint F_{12} D d\omega_{12} \dots_N d\chi_{12} \dots_N ;$$

on supprime le facteur F_{12} cependant que l'extension de $d\omega_1$ est limitée à A et celle de $d\omega_2$ à B ; le nombre cherché devient

$$(53) \quad N(N-1) \int_A \int_B D d\omega_1 d\omega_2 d\omega_{34} \dots_N d\chi_{12} \dots_N.$$

L'intégrale

$$(54) \quad N(N-1) \iint D d\omega_{34} \dots_N d\chi_{12} \dots_N$$

ne dépend que des coordonnées $x_1 y_1 z_1, x_2 y_2 z_2$; désignons-la par $\nu(x_1 y_1 z_1, x_2 y_2 z_2)$ ou ν_{12} ; le nombre moyen de couples cherché est alors

$$(55) \quad \int_A \int_B \nu_{12} d\omega_1 d\omega_2.$$

J'ai donné à ν_{12} le nom de densité simultanée aux points M_1 et M_2 . C'est une généralisation de la densité ordinaire $\nu(M)$;

elle peut se généraliser à son tour et il y a lieu d'envisager des densités relatives à 3, 4, ... points à la fois qui se notent $\nu_{123}, \nu_{124}, \dots$. Par exemple

$$(56) \quad \nu_{123} = N(N-1)(N-2) \iint D d\omega_{45\dots N} d\chi_{12\dots N}.$$

En rapprochant (54) et (7) on voit que

$$(57) \quad (N-1)\nu_1 = \int \nu_{12} d\omega_2,$$

de même

$$(58) \quad \begin{aligned} (N-2)\nu_{12} &= \int \nu_{123} d\omega_3, \\ (N-3)\nu_{123} &= \int \nu_{1234} d\omega_4, \end{aligned}$$

Dans un fluide homogène et isotrope ν_{12} ne dépend que de la distance

$$r_{12} = M_1 M_2$$

que nous désignerons, quand aucune confusion ne sera possible, simplement par r . Hormis le cas des gaz peu comprimés, de telles densités ont été peu considérées jusqu'à présent. L'idée en revient à Ornstein et Zernike [14] : à propos des fluctuations, ils ont utilisé la densité simultanée à deux molécules dans le cas d'un fluide homogène indéfini ; et Zernike et Prins [15] l'ont appliquée avec bonheur à la diffusion des rayons X par les liquides. Je retrouverai, en les généralisant, une partie des résultats d'Ornstein et Zernike, mais je serai obligé de critiquer les autres.

7. Fluctuations en densité et densités simultanées. — Reprenons la fonction F_1 qui a servi à définir la densité simple. Le nombre de molécules contenues dans le volume A est, pour une phase donnée, la somme

$$\Sigma F_1;$$

sa valeur moyenne est

$$(9) \quad n = \int_A \nu_1 d\omega_1;$$

la fluctuation est

$$(59) \quad \Delta n = \Sigma F_1 - \int_A \nu_1 d\omega_1.$$

La valeur moyenne de la fluctuation est nulle, mais il n'en est pas de même de son carré moyen ; le carré de la fluctuation est

$$(60) \quad \Delta n^2 = \Sigma F_1^2 + 2\Sigma\Sigma F_1 F_2 - 2\Sigma F_1 \cdot \int_A v_1 d\omega_1 + \left[\int_A v_1 d\omega_1 \right]^2 ;$$

on remarque que

$$(61) \quad F_1^2 = F_1,$$

$$(62) \quad \left[\int_A v_1 d\omega_1 \right]^2 = \int_A \int_A v_1 v_2 d\omega_1 d\omega_2 = \int_A v_1 v_2 d\omega_{12},$$

et que la valeur moyenne de $2\Sigma\Sigma F_1 F_2$, somme qui comprend $\frac{1}{2} N(N-1)$ termes similaires, peut s'écrire

$$(63) \quad N(N-1) \iint F_1 \cdot F_2 Dd\omega_{12} \dots_N d\varepsilon_{12} \dots_N \\ = \int F_1 F_2 v_{12} d\omega_{12} = \int v_{12} d\omega_{12} ;$$

le carré moyen de la fluctuation est donc, en tenant compte de la valeur moyenne (9) de ΣF_1 ,

$$(64) \quad \overline{\Delta n^2} = \int_A v_1 d\omega_1 + \int_A (v_{12} - v_1 v_2) d\omega_{12} ;$$

mais d'après (8) mis sous la forme

$$\int_V v_2 d\omega_2 = N$$

et d'après (57) on a

$$(65) \quad \int_A \int_V (v_{12} - v_1 v_2) d\omega_1 d\omega_2 = - \int_A v_1 d\omega_1$$

et d'autre part

$$\int_A \int_V (v_{12} - v_1 v_2) d\omega_1 d\omega_2 = \int_A (v_{12} - v_1 v_2) d\omega_{12} + \int_A \int_{V-A} (v_{12} - v_1 v_2) d\omega_1 d\omega_2,$$

donc

$$(66) \quad \overline{\Delta n^2} = - \int_A \int_{(V-A)} (v_{12} - v_1 v_2) d\omega_1 d\omega_2 ;$$

ce dernier résultat montre, comme il convenait, que le carré moyen de la fluctuation est le même pour A et pour $V - A$.

On pourrait croire que, parce que l'influence d'une molécule sur une autre diminue très vite avec l'éloignement, la différence $v_{12} - v_1 v_2$ tend rapidement vers 0 quand la distance augmente.

Ce n'est pas tout à fait exact. Nous admettons pour le moment et nous montrerons plus loin que ν_{12} a pour expression une série entière en $1/N$

$$(67) \quad \nu_{12} = \nu_1 \nu_2 (a_{12} + b_{12}/N + c_{12}/N^2 + \dots),$$

où a_{12} , b_{12} , c_{12} , ... ne dépendent que des points M_1 et M_2 et des particularités du fluide dans le voisinage de ces points. Pour la plupart des problèmes, il est permis de négliger tous les termes de la série sauf le premier ; ici nous devons conserver aussi le second. Quand la distance augmente, a_{12} et b_{12} tendent rapidement vers une limite ; la limite de a_{12} est 1, celle de $\nu_{12} - \nu_1 \nu_2$ est donc

$$(68) \quad \nu_1 \nu_2 b_{12}/N.$$

(57) s'écrit avec une approximation suffisante en profitant de (8)

$$(69) \quad (N-1)\nu_1 = \nu_1 \int \nu_2 (a_{12} - 1) d\omega_2 + N\nu_1 + \nu_1 \int \nu_2 b_{12} d\omega_2 / N$$

ou

$$(70) \quad \int \nu_2 b_{12} d\omega_2 / N = -1 - \int \nu_2 (a_{12} - 1) d\omega_2 ;$$

le premier membre est fini et comparable au second parce que b_{12} tend vers une valeur non nulle quand la distance augmente.

Appliquons nos différentes formules au cas d'un fluide homogène isotrope, négligeons l'effet perturbateur de la paroi qui détruit toujours l'homogénéité dans son voisinage ; ν est constant, ν_{12} ne dépend que de r ; dans l'intégrale du premier membre de (70), b_{12} peut être regardé comme constant, cela ne constitue une erreur qu'aux très petites distances ; on a alors

$$\int \nu_2 b_{12} d\omega_2 = b_{12} \int \nu_2 d\omega_2 = Nb_{12}$$

et

$$(71) \quad b_{12} = -1 - \int \nu (a_{12} - 1) d\omega_2 ;$$

(66) devient d'après (67)

$$(72) \quad \overline{\Delta n^2} = -\nu^2 \int_A \int_{V-A} (a_{12} - 1) d\omega_1 d\omega_2 - \frac{n(N-n)}{N} b_{12}$$

en remarquant que

$$\int_{V-A} \nu_2 d\omega_2 = N - n ;$$

eu égard aux changements de la région A , le second terme dépend simplement du nombre moyen de molécules qu'elle contient ; le premier terme comporte en facteur $a_{12} - 1$ qui s'annule très vite, quand la distance augmente, les domaines d'intégration A et $V - A$ peuvent être réduits à deux zones très minces longeant la surface limite de A de part et d'autre ; si cette surface n'est pas trop bosselée, le premier terme est proportionnel à l'étendue de cette surface ; il doit être négligeable devant le second pourvu que la région A ne soit pas trop petite ou n'ait pas la forme d'un feuillet. Dans ces conditions, on retiendra que

$$(73) \quad \overline{\Delta n^2} = -n(N - n)b_{12}/N$$

ou

$$(74) \quad \overline{\Delta n^2} = n(N - n)[1 + \nu \int (a_{12} - 1) d\omega_2]/N;$$

Ornstein et Zernike avaient trouvé un résultat de cette forme dans le cas où N est beaucoup plus grand que n , c'est-à-dire quand il est permis d'écrire

$$n(N - n)/N = n.$$

Il nous reste, pour terminer l'étude du fluide homogène, à calculer b_{12} , ou a_{12} , en fonction des données statistiques. Mais c'est une erreur de traiter les problèmes relatifs au fluide théorique en supposant qu'il n'y a pas de champ extérieur, ce champ est indispensable pour articuler les raisonnements ; son existence entraîne que le fluide n'est pas homogène, il est impossible d'avoir alors, comme nous l'avons fait ci-dessus, une opinion empirique sur les propriétés de b_{12} aux grandes distances ; nous ne parviendrons à élucider la question des fluctuations en densité d'une manière assez générale que par l'application stricte et minutieuse des relations fondamentales.

8. Equilibre thermodynamique. — La répartition des molécules d'un fluide placé dans un champ de forces extérieur, invariable et maintenu à température constante a déjà été examinée dans la brochure [11] ; les termes en $1/N$ avaient paru alors négligeables et cette ancienne analyse est insuffisante pour notre objet actuel ; une méthode différente va nous permettre de combler cette lacune tout en retrouvant les résultats déjà connus ; le principe en est

dû à Ursell [25], il a été repris par Fowler [26] dans sa mécanique statistique. Ces auteurs ne paraissent avoir envisagé que les problèmes relatifs à un gaz modérément comprimé non soumis à un champ extérieur. L'énergie totale du fluide est

$$(75) \quad E = \Sigma \frac{1}{2} m (u_1^2 + v_1^2 + w_1^2) + \Sigma f_1 + \Sigma \Sigma f_{12};$$

m est la masse d'une molécule, f_1 le potentiel d'où dérive le champ de forces extérieur ; f_1 comprend notamment un champ répulsif très localisé mais intense, qui empêche les molécules de traverser la paroi ; cette interprétation mathématique d'une paroi physique est certainement très inexacte, mais indispensable, faute de mieux, pour que les équations forment un tout complet. f_{12} est l'énergie mutuelle de deux molécules, fonction de la distance r de leurs centres ; cette énergie s'annule quand la distance dépasse le rayon d'action moléculaire L , très petit devant les dimensions du récipient ; elle devient infinie, et positive, lorsque la distance r est inférieure au diamètre moléculaire σ . Dans (75) la première somme est l'énergie cinétique Ec , elle comprend N termes ; le reste est l'énergie potentielle Ep , la seconde somme comprend N termes et la dernière en comprend autant qu'il y a de couples de molécules, c'est-à-dire $\frac{1}{2} N(N - 1)$.

Éliminons les vitesses des formules qui nous seront utiles ; définissons d'abord ψ_c par la relation

$$(76) \quad \int \exp. [(\psi_c - E_c)/kT] d\chi_{12\dots N} = 1;$$

introduisons alors

$$\psi_p = \bar{\psi} - \psi_c,$$

on a

$$\int \exp. [(\psi_p - E_p)/kT] d\omega_{12\dots N} = 1$$

ou

$$(77) \quad \exp (-\psi_p/kT) = \int \exp (-E_p/kT) d\omega_{12\dots N};$$

considérons

$$(78) \quad D_p = \exp [(\psi_p - E_p)/kT]$$

nous avons

$$(79) \quad v_1 = N \int D_p d\omega_{23\dots N}$$

$$(80) \quad v_{12} = N(N-1) \int D_p d\omega_{34\dots N},$$

ce qui simplifie les formules (7) et (54).

Il est commode, pour alléger l'écriture, de poser

$$(81) \quad g_1 = \exp(-f_1/kT) \quad g_{12} = \exp(-f_{12}/kT) - 1;$$

à l'intérieur du récipient, si le champ extérieur est faible, g_1 diffère peu de 1 ; à l'extérieur, au contraire, g_1 est nul ; quant à g_{12} , c'est une fonction de r qui est nulle pour $r > L$, qui est égale à -1 pour $r < 0$ et qui reste finie pour les autres valeurs de r . Au total, cette fonction n'est différente de 0 que pour un très petit domaine de valeurs de r . Nous pouvons écrire :

$$(82) \quad \exp(-E_p/kT) = g_1 g_2 \dots g_N \cdot (1 + g_{12})(1 + g_{13}) \dots (1 + g_{(N-1)N});$$

Dans la suite, le produit des parenthèses sera désigné par $A_{123\dots N}$. Développons ce produit, puis ordonnons les termes d'après le nombre de points, $M_1, M_2, M_3, \dots$, qu'ils font intervenir, en commençant par ceux qui en comprennent le moins. Il vient

$$(83) \quad A_{12\dots N} = 1 + \frac{1}{2} \Sigma \Sigma g_{12} + \Sigma \Sigma \Sigma \left(\frac{1}{2} g_{12} g_{13} + \frac{1}{6} g_{12} g_{13} g_{23} \right) + \dots;$$

dans les sommes multiples, toutes les combinaisons des indices sont à retenir et il faut distinguer par exemple g_{12} et g_{21} ; avec ces conventions, la somme double comporte $N(N-1)$ termes, les sommes triples en comportent $N(N-1)(N-2)$ et ainsi de suite. On pose encore :

$$(84) \quad V_p = \int g_1 d\omega_1 \quad N g_1 = j_1 V_p;$$

d'après les remarques faites sur la fonction g_1 , dans le cas d'un champ de forces peu intense V_p se confond presque avec le volume V et j_1 , si le fluide est quasi homogène, avec la densité v . Utilisons (82) et (83) pour transformer (77) ; on trouve que

$$(85) \quad \exp(-\psi_p/kT) = V_p^N \left[1 + \left(1 - \frac{1}{N} \right) \int \frac{1}{2} g_{12} j_1 j_2 d\omega_{12} \right. \\ \left. + \left(1 - \frac{1}{N} \right) \left(1 - \frac{2}{N} \right) \int \left(\frac{1}{2} g_{12} g_{13} + \frac{1}{6} g_{12} g_{13} g_{23} \right) j_1 j_2 j_3 d\omega_{123} + \dots \right];$$

le crochet sera désigné par $A(N)$; il se présente comme une série, limitée, de termes très nombreux ; comme pour tous les développements analogues de la théorie cinétique, on pourra ne conserver que les premiers termes, parce que les termes sont de degré croissant, par rapport à j , c'est-à-dire, à peu près, par rapport à la densité et parce que les facteurs qui figurent dans les intégrales

$$g_{12} \quad g_{12}g_{13} \quad g_{12}g_{13}g_{23}$$

deviennent nuls dès que deux des centres de molécules intéressés s'écartent l'un de l'autre.

Essayons de transformer ν_1 donné par (79) comme nous venons de faire pour (77). Nous devons ordonner différemment les termes de $A_{12\dots N}$; considérons un terme quelconque obtenu en effectuant les produits de parenthèses, par exemple

$$g_{12}g_{13}g_{34}g_{67}g_{68}g_{89} ;$$

nous le partageons en deux facteurs, l'un qui s'annule nécessairement quand l'une quelconque des molécules qui y figure s'éloigne suffisamment de M_1 , l'autre qui au contraire ne s'annule pas nécessairement ; ici les deux facteurs sont respectivement

$$g_{12}g_{13}g_{34} \quad \text{et} \quad g_{67}g_{68}g_{89} ;$$

le premier facteur sera appelé facteur lié à la molécule 1 ; rapprochons tous les termes qui contiennent le même facteur lié, leur somme est

$$(86) \quad g_{12}g_{13}g_{34} \cdot A_{567\dots N} ;$$

Nous ordonnons ensuite les termes ainsi groupés d'après le nombre de molécules qui figurent dans le terme lié :

$$(87) \quad \left\{ \begin{aligned} A_{12\dots N} &= A_{23\dots N} + \Sigma g_{12}A_{34\dots N} + \Sigma\Sigma\left(\frac{1}{2}g_{12}g_{13} + g_{12}g_{23}\right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2}g_{12}g_{13}g_{23}\right)A_{45\dots N} + \Sigma\Sigma\Sigma\left(g_{12}g_{23}g_{34} + \frac{1}{2}g_{12}g_{23}g_{24}g_{34} + \frac{1}{2}g_{12}g_{13}g_{24}g_{34}\right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2}g_{12}g_{13}g_{14}g_{24}g_{34} + \frac{1}{2}g_{12}g_{13}g_{23}g_{24}g_{34} + \frac{1}{6}g_{12}g_{13}g_{14}g_{23}g_{24}g_{34}\right. \\ &\quad \left. + g_{12}g_{13}g_{23}g_{24} + \frac{1}{6}g_{12}g_{13}g_{14} + \frac{1}{2}g_{12}g_{13}g_{14}g_{23} + g_{12}g_{13}g_{24} + \frac{1}{2}g_{12}g_{23}g_{24}\right) \\ &\quad A_{56\dots N} + \dots ; \end{aligned} \right.$$

la somme simple comporte $N - 1$ termes, la somme double $(N - 1)(N - 2)$, la somme triple $(N - 1)(N - 2)(N - 3)$ et

ainsi de suite ; les indices 2, 3, 4, ... N peuvent permuer de toutes les manières possibles. (79) combiné avec (78) et (85) nous donne alors

$$(88) \quad \left\{ \begin{aligned} v_1 = & j_1 [A(N-1) + A(N-2) \left(1 - \frac{1}{N}\right) \int g_{12} j_2 d\omega_2 \\ & + A(N-3) \left(1 - \frac{1}{N}\right) \left(1 - \frac{2}{N}\right) \int \left(\frac{1}{2} g_{12} g_{13} + g_{12} g_{23} \right. \\ & \left. + \frac{1}{2} g_{12} g_{13} g_{23}\right) j_2 j_3 d\omega_{23} + \dots] / A(N). \end{aligned} \right.$$

Négligeons désormais les termes en $1/N^2$ devant les termes en $1/N$; il est alors légitime de poser

$$(88 \text{ bis}) \quad A(N-S)/A(N) = [A(N-1)/A(N)]^S \left[1 - \frac{1}{2N} S(S-1)(\theta-1)\right];$$

S est un entier petit devant N , θ un nombre constant dans le fluide ; posons encore

$$(89) \quad q_1 = j_1 A(N-1)/A(N),$$

il vient

$$(90) \quad \begin{aligned} v_1 = & q_1 \left[1 + \left(1 - \frac{1}{N} \theta\right) \int g_{12} q_2 d\omega_2 \right. \\ & \left. + \left(1 - \frac{3}{N} \theta\right) \int \left(\frac{1}{2} g_{12} g_{13} + g_{12} g_{23} + \frac{1}{2} g_{12} g_{13} g_{23}\right) q_2 q_3 d\omega_{23} + \dots \right]. \end{aligned}$$

Malgré les remarques qui suivent l'équation (85), cette série d'intégrales (dont le nombre de termes est fini) est très peu convergente. Pour le montrer supposons que le champ extérieur, en dehors du champ dû à la paroi, se réduise au seul champ de pesanteur ; négligeons les termes $1/N$. Choisissons par exemple le point M_1 à 1 millimètre de la paroi ; essayons de limiter la série aux premiers termes ; $q_1, q_2, q_3, \dots$ ne dépendant que de l'altitude des points $M_1, M_2, M_3, \dots$, respectivement ; il en résulte que les intégrales comme

$$\int g_{12} q_2 d\omega_2 \quad \int g_{12} g_{13} q_2 q_3 d\omega_{23},$$

ne dépendent de même que de l'altitude de M_1 . Ainsi nous prévoyons que la densité ν n'est fonction que de l'altitude dans un fluide soumis à la pesanteur ; ce n'est pourtant expérimentalement pas exact à 1 millimètre de la paroi à cause des phénomènes capillaires. Au moins pour traiter de ces phénomènes nous serons

obligés de prendre dans la série des termes de rang très élevé de manière qu'ils fassent intervenir le champ au voisinage de la paroi : à l'intégrale de rang p correspond un domaine d'intégration qui s'étend jusqu'à une distance pL du point M_1 ; il faudra donc tenir compte de termes de rang p tels que

$$pL = 1\text{mm.}$$

Malgré tout, les termes de rang comparable à N sont absolument négligeables.

Le résultat (90) est donc peu maniable. Nous allons le mettre sous une forme bien meilleure de la manière suivante : l'équation (90) peut être considérée comme une équation intégrale où $q(x, y, z)$ est une fonction inconnue ; on résout donc cette équation par itération en prenant comme première approximation

$$q_1 = v_1 ;$$

on néglige les termes en $1/N$. En deuxième approximation il vient

$$(91) \quad q_1 = v_1 \left[1 - \int g_{12} v_2 d\omega_2 \right],$$

et finalement, en quatrième approximation,

$$(92) \quad \left\{ \begin{aligned} q_1 = v_1 \left\{ 1 - \int g_{12} v_2 d\omega_2 - \int \left(-\frac{1}{2} g_{12} g_{13} + \frac{1}{2} g_{12} g_{13} g_{23} \right) v_2 v_3 d\omega_{23} \right. \\ - \int \left(\frac{1}{2} g_{12} g_{13} g_{24} g_{34} + \frac{1}{2} g_{12} g_{13} g_{14} g_{24} g_{34} + \frac{1}{2} g_{12} g_{13} g_{23} g_{24} g_{34} \right. \\ \left. + \frac{1}{6} g_{12} g_{13} g_{14} g_{23} g_{24} g_{34} + \frac{1}{6} g_{12} g_{13} g_{14} \right. \\ \left. \left. - \frac{1}{2} g_{12} g_{23} g_{24} g_{34} \right) v_2 v_3 v_4 d\omega_{234} + \dots \right\}. \end{aligned} \right.$$

On obtient, semble-t-il, une relation un peu plus simple en prenant le logarithme des deux membres. En rapprochant (84) et (81) on a, en désignant par K une constante,

$$(93) \quad \log q = K - f/kT,$$

et

$$(94) \quad \left\{ \begin{aligned} K - f_1/kT = \log v_1 - \int g_{12} v_2 d\omega_2 - \int \frac{1}{2} g_{12} g_{13} g_{23} v_2 v_3 d\omega_{23} \\ - \int \left(\frac{1}{6} g_{12} g_{13} g_{14} g_{23} g_{24} g_{34} + \frac{1}{2} g_{12} g_{13} g_{14} g_{24} g_{34} + \frac{1}{2} g_{12} g_{13} g_{23} g_{24} g_{34} \right. \\ \left. + \frac{1}{2} g_{12} g_{13} g_{24} g_{34} \right) v_2 v_3 v_4 d\omega_{234}. \end{aligned} \right.$$

Je pense qu'au contraire de (90) la série du second membre de (94) est rapidement convergente ; d'abord elle est plus simple, chaque intégrale comporte sensiblement moins de termes ; d'autre part, et c'est là un renseignement bien indirect et peu mathématique, elle permet, avec peu de termes, de rendre compte des phénomènes capillaires, en particulier de l'existence de couches capillaires non planes dans un champ à surfaces de niveau horizontales.

Je n'insiste pas sur ce point parce que la formule (94) est déjà un peu en dehors de mon sujet. Je rappelle seulement comment l'équation d'état se déduit de (94) : on suppose d'abord que sous l'action du champ extérieur, dont les surfaces équipotentielles sont des plans horizontaux, le fluide reste homogène à l'échelle moléculaire ; dans les intégrales on peut confondre $\nu_2, \nu_3, \dots$ avec ν_1 . On a donc :

$$K - f_1/kT = \log \nu_1 - \nu_1 \int g_{12} d\omega_2 - \frac{1}{2} \nu_1^2 \int g_{12} g_{13} g_{23} d\omega_{23} - \dots ;$$

ou, en dérivant par rapport à z et en supprimant l'indice 1 là où il devient inutile,

$$- (\partial f / \partial z) / kT = \partial \nu / \partial z (1/\nu - \int g_{12} d\omega_2 - \nu \int g_{12} g_{13} g_{23} d\omega_{23} - \dots) ;$$

mais la pression au niveau z est donnée par la formule

$$P = \int_{\mathbf{z}}^{\infty} \nu \partial f / \partial z \cdot dz ;$$

il vient donc en intégrant

$$(95) \quad P/kT = \nu - \frac{1}{2} \nu^2 \int g_{12} d\omega_2 - \frac{1}{3} \nu^3 \int g_{12} g_{13} g_{23} d\omega_{23} - \dots ;$$

C'est l'équation d'état découverte par Ursell [25] [26] et qui a fait l'objet d'une étude récente de Mayer [79].

Par des procédés analogues à ceux qui ont servi pour ν_1 , calculons maintenant ν_{12} d'après la relation (80). Pour éliminer des formules inutiles, nous donnerons de la densité simultanée deux évaluations distinctes, la première obtenue en négligeant les termes en $1/N$, valable aux petites distances r ; la seconde, qui tiendra compte des termes en $1/N$, valable seulement aux grandes distances. Autrement dit nous allons calculer : 1° a_{12} , 2° b_{12} quand la distance r est grande (voir (67)).

Pour le premier cas, on écrira comme en (87)

$$(96) \left\{ \begin{aligned} & A_{123\dots N} = A_{34\dots N} + \Sigma(g_{13} + g_{23} + g_{13}g_{23})A_{45\dots N} \\ & + \Sigma \left(\frac{1}{2}g_{13}g_{14} + \frac{1}{2}g_{13}g_{14}g_{34} + g_{13}g_{34} + \frac{1}{2}g_{23}g_{24} + \frac{1}{2}g_{23}g_{24}g_{34} + g_{23}g_{34} \right. \\ & + g_{13}g_{24} + g_{13}g_{23}g_{34} + g_{13}g_{14}g_{23} + g_{13}g_{23}g_{24} + g_{13}g_{24}g_{34} + g_{13}g_{14}g_{24}g_{34} \\ & \left. + g_{13}g_{23}g_{24}g_{34} + \frac{1}{2}g_{13}g_{14}g_{23}g_{24} + \frac{1}{2}g_{13}g_{14}g_{23}g_{24}g_{34} \right) A_{56\dots N+\dots} \end{aligned} \right\};$$

les sommes sont ordonnées d'après le nombre d'indices permutable qu'elles font intervenir ; dans la somme simple, c'est l'indice 3 qui peut être remplacé par n'importe lequel des indices 4, 5, ..N ; dans la somme double, ce sont les indices 3 et 4 qui peuvent permuter entre eux et avec n'importe lequel des indices 5, 6, ...N. A la somme simple correspondent, avec l'approximation étudiée, N permutations ; à la somme double N^2 , et ainsi de suite .(80) donne alors

$$(97) \left\{ \begin{aligned} & v_{12} = q_1 q_2 \exp(-f_{12}/kT) \left\{ 1 + \int (g_{13} + g_{23} + g_{13}g_{23}) q_3 d\omega_3 \right. \\ & \left. + \int \left(\frac{1}{2}g_{13}g_{14} + \frac{1}{2}g_{13}g_{14}g_{34} + \dots \right) q_3 q_4 d\omega_{34} + \dots \right\}; \end{aligned} \right.$$

on remplace q par son expression tirée de (92), on ordonne les intégrales obtenues d'après le nombre de points M qu'elles font intervenir et on obtient le premier résultat cherché

$$(98) \left\{ \begin{aligned} & v_{12} = v_1 v_2 \exp(-f_{12}/kT) \left\{ 1 + \int g_{13}g_{23} v_3 d\omega_3 + \int (g_{13}g_{24}g_{34} + g_{13}g_{14}g_{24}g_{34} \right. \\ & \left. + g_{13}g_{23}g_{24}g_{34} + \frac{1}{2}g_{13}g_{14}g_{23}g_{24} + \frac{1}{2}g_{13}g_{14}g_{23}g_{24}g_{34}) v_3 v_4 d\omega_{34} + \dots \right\}. \end{aligned} \right.$$

Si les points M_1 et M_2 sont éloignés, tous les produits comme

$$g_{13}g_{23} \quad g_{13}g_{24}g_{34} \quad \dots\dots$$

sont nuls, f_{12} est nul aussi, et (98) se réduit à

$$v_{12} = v_1 v_2.$$

Quand M_1 et M_2 sont, au contraire, voisins, les points $M_3, M_4, \dots$ ne peuvent d'ailleurs s'en écarter sans que les mêmes produits ne s'annulent si bien que les intégrales ne font intervenir que le voisinage immédiat des points M_1 et M_2 . On doit considérer la série d'intégrales comme assez rapidement convergente.

Les formules (94) et (98) et autres analogues sont assez difficiles à développer quand on fait choix d'une loi de forces particulière,

mais elles ont le mérite de la rigueur ; elles s'appliquent aux milieux gazeux, liquides, à la zone de séparation entre un liquide et le gaz qui le surmonte. Il n'y a aucune raison pour qu'elles ne s'appliquent pas à l'état cristallisé. Jusqu'à présent, elles n'ont qu'un intérêt théorique. Nous allons maintenant arriver avec le calcul de b_{12} à une relation immédiatement utilisable et valable quelle que soit la loi de forces.

Reprenons l'identité (96) en supposant que M_1 et M_2 sont éloignés l'un de l'autre d'une distance grande devant L . Alors, des termes tels que

$$g_{13}g_{23} \quad g_{13}g_{23}g_{34} \quad \dots$$

sont nuls ; (96) se simplifie

$$(99) \left\{ \begin{aligned} A_{123\dots N} = & A_{34\dots N} + \Sigma(g_{13}g_{23})A_{45\dots N} + \Sigma\Sigma\left(\frac{1}{2}g_{13}g_{14} + \frac{1}{2}g_{13}g_{14}g_{34} + g_{13}g_{34} \right. \\ & \left. + \frac{1}{2}g_{23}g_{24} \frac{1}{2}g_{23}g_{24}g_{34} + g_{23}g_{34} + g_{13}g_{24}\right)A_{56\dots N} + \dots \end{aligned} \right\};$$

il est commode de poser

$$(100) \quad \left\{ \begin{aligned} g_{134} &= \frac{1}{2}g_{13}g_{14} + \frac{1}{2}g_{13}g_{14}g_{34} + g_{13}g_{34} \\ g_{234} &= \frac{1}{2}g_{23}g_{24} + \frac{1}{2}g_{23}g_{24}g_{34} + g_{23}g_{34} \\ g_{1345} &= g_{13}g_{34}g_{45} + \frac{1}{2}g_{13}g_{34}g_{35}g_{45} + \dots \end{aligned} \right.$$

(99) devient alors

$$\left\{ \begin{aligned} A_{123\dots N} = & A_{34\dots N} + \Sigma g_{13}A_{45\dots N} + \Sigma g_{23}A_{45\dots N} + \Sigma\Sigma g_{13}g_{24}A_{56\dots N} + \dots \\ & + \Sigma\Sigma\dots\Sigma g_{13\dots P}g_{2(P+1)}\dots g_{S(S+1)}A_{(S+1)(S+2)\dots N} + \dots \end{aligned} \right.$$

la somme multiple d'ordre (P, S) comporte

$$(N-2)(N-3)\dots(N-S-1)$$

termes équivalents, c'est-à-dire, avec une approximation suffisante en admettant que les seuls termes utilisés correspondent à une valeur de S petite devant N ,

$$N^S[1 - \frac{1}{2}S(S-1)/N].$$

(80) donne alors

$$(101) \left\{ \begin{aligned} \gamma_{12} = & q_1q_2 \left\{ 1 - \frac{1}{N} + \left(1 - \frac{3}{N}\right) \int (g_{13} + g_{23})q_3d\omega_3 + \dots \right. \\ & + [1 - \frac{1}{2}S(S-1)/N] \int g_{13\dots P}q_3q_4\dots q_Pd\omega_{34\dots P} \times \\ & \left. \int g_{(P+1)(P+2)\dots S}q_{(P+1)}q_{(P+2)}\dots q_Sd\omega_{(P+1)(P+2)\dots S} + \dots \right\}. \end{aligned} \right.$$

Ici une remarque un peu délicate : puisqu'on néglige des termes où une chaîne continue de molécules, chacune d'elles se trouvant dans le rayon d'action d'au moins une des autres, relie la molécule 1 à la molécule 2, a-t-on le droit d'appliquer le résultat (101) lorsque M_1 et M_2 sont distants par exemple de 1 millimètre ? Un droit analogue n'existe pas pour l'équation (90) ; mais il faut faire attention que la chaîne de molécules considérée à la suite de (90) a une extrémité libre soumise à la seule condition de longer la paroi ; ici la chaîne de molécules a une extrémité fixe en M , les domaines d'intégrations relatifs à cette dernière chaîne sont donc beaucoup plus restreints maintenant et je crois pouvoir admettre que la solution (101) est suffisante.

Récrivons l'expression (90) de ν à l'aide des notations (100) ; il vient

$$(102) \quad \left\{ \begin{aligned} \nu_1 &= q_1 \left\{ 1 + \left(1 - \frac{1}{N^0} \right) \int g_{12} q_2 d\omega_2 + \dots \right. \\ &\quad \left. + \left(1 - \frac{1}{2} {}^0P(P-1)N \right) \int g_{12} \dots {}^0P q_1 q_2 \dots q_P d\omega_{23} \dots {}^0P + \dots \right\} . \end{aligned} \right.$$

formons le produit $\nu_1 \nu_2$ à l'aide de cette dernière expression, on écrira pour plus de clarté

$$\left\{ \begin{aligned} \nu_1 &= q_1 \left\{ 1 + \left(1 - \frac{1}{N^0} \right) \int g_{13} q_3 d\omega_3 + \dots \right\} \\ \nu_2 &= q_2 \left\{ 1 + \left(1 - \frac{1}{N^0} \right) \int g_{24} q_4 d\omega_4 + \dots \right\} ; \end{aligned} \right.$$

une fois le produit effectué, on peut permuter les indices de manière que le terme général de $\nu_1 \nu_2$ soit le même que celui de ν_{12} , au facteur entre crochet près ; dans le cas de $\nu_1 \nu_2$ ce facteur doit être remplacé par

$$1 - \frac{1}{2} {}^0P(P-1)/N - \frac{1}{2} {}^0S(S-1)/N ;$$

la différence $\nu_{12} - \nu_1 \nu_2$ a alors un terme général du même genre ; le facteur entre crochet doit être remplacé par

$$- {}^0P(S-P)/N ;$$

cette différence a donc la forme d'un produit ; si on pose,

$$(103) \quad \nu_1 b_1 = q_1^{\frac{1}{2}} \left\{ 1 + 2 \int g_{13} q_3 d\omega_3 + 3 \int g_{134} q_3 q_4 d\omega_{34} + \dots \right\},$$

on a, à l'approximation cherchée,

$$(104) \quad \nu_{12} - \nu_1 \nu_2 = \nu_1 \nu_2 b_{12}/N = - \nu_1 \nu_2 b_1 b_2/N$$

où

$$(105) \quad b_{12} = - b_1 b_2,$$

formules valables seulement si r_{12} n'est pas petit. $b(M_2)$ apparaît comme une expression qui ne dépend, une fois le fluide donné, que des coordonnées du point M_1 .

Ornstein et Zernike [27] ont cherché à résoudre des problèmes analogues à ceux qui viennent d'être traités ; essentiellement, ils se sont efforcés de calculer une fonction analogue à ν_{12} dans le cas d'un fluide homogène. Leur résultat est fort différent de (97) quoique le point de départ soit le même. Il me semble que certains de leurs raisonnements manquent de rigueur : par exemple ils découpent le fluide en petits éléments de volume très voisins, contenant seulement quelques molécules ; ils admettent ensuite que les forces exercées par les molécules d'un élément sur les molécules de l'autre se résument en une force unique dirigée suivant la droite qui joint les centres des deux éléments : cette affirmation est certainement inexacte quand les deux éléments se touchent. Un exposé clair et concis des idées d'Ornstein et Zernike a été donné par Didlauskis [28].

9. Nouvelles formules de fluctuations. — La densité ν_1 est fonction : 1° de M_1 2° de la température, 3° du champ extérieur, 4° de N . Calculons d'après (102)

$$\partial \nu_1 / \partial N,$$

en négligeant les termes en $1/N$; de (88 bis) et (89) on déduit après quelques calculs

$$\partial \log q_1 / \partial N = \theta / N ;$$

et on voit immédiatement que

$$(106) \quad \nu_1 b_1 = N \theta^{-\frac{1}{2}} \partial \nu_1 / \partial N ;$$

$\partial \nu_1 / \partial N$ est le taux de variation de la densité moléculaire au point N_1 quand on ajoute une molécule dans le récipient. Comme

$$\int \nu_1 d\omega_1 = N,$$

on a

$$\int N \partial v_1 / \partial N d\omega_1 = N$$

et

$$(107) \quad \int v_1 b_1 d\omega_1 = N \theta^{-\frac{1}{2}}.$$

La relation (70) que je récris,

$$\int v_2 b_{12} d\omega_2 / N = -1 - \int v_2 (a_{12} - 1) d\omega_2$$

devient donc

$$(108) \quad \theta^{-\frac{1}{2}} b_1 = 1 + \int v_2 (a_{12} - 1) d\omega_2,$$

en commettant une erreur insignifiante, parce que l'on confond b_{12} avec $-b_1 b_2$ même pour r_{12} très petit.

Les raisonnements qui ont conduit de (66) à (73) peuvent être repris sans modification maintenant dans le cas d'un fluide inhomogène et donnent pour le carré moyen des fluctuations l'expression

$$(109) \quad \overline{\Delta n^2} = \theta^{-\frac{1}{2}} \int_A v_1 b_1 d\omega_1 \cdot \int_{V-A} v_1 b_1 d\omega_1 / \int_V v_1 b_1 d\omega_1$$

résultat valable seulement dans le cas où le volume A contient en moyenne un grand nombre de molécules, où la surface qui limite ce volume est à peu près lisse. Si le volume V est beaucoup plus grand que le volume A , on a sensiblement

$$(110) \quad \overline{\Delta n^2} = \theta^{-\frac{1}{2}} \int_A v_1 b_1 d\omega_1.$$

10. Fluctuations dans le champ de pesanteur. — La fonction $b(M)$ définie par (103) peut s'exprimer très simplement quand le champ de forces extérieur est uniforme, ce qui est le cas du champ de pesanteur défini par le potentiel

$$f(M) = mgz;$$

m est la masse d'une molécule, g est l'accélération de la pesanteur en valeur absolue, z est l'altitude.

Calculons $\partial\nu/\partial z$ d'après l'équation (90) ; au préalable on néglige les termes en $1/N$. On remarque par exemple que

$$(111) \quad \frac{\partial}{\partial z_1} \int g_{12} q_2 d\omega_2 = \int g_{12} (\partial q_2 / \partial z_2) d\omega_2$$

et de plus que

$$kT \cdot \partial q / \partial z = -mgq;$$

il vient

$$kT \cdot \partial \nu_1 / \partial z_1 = -mg[j_1 + 2j_1 \int g_{12} j_2 d\omega_2 + 3j_1 \int g_{123} j_2 j_3 d\omega_{23} + \dots];$$

on reconnaît dans le crochet l'expression (103) de $\nu_1 b_1 \theta^{-\frac{1}{2}}$. Si bien que nous arrivons finalement à la relation

$$(112) \quad kT \cdot \partial \nu_1 / \partial z_1 = -mg \nu_1 b_1 \theta^{-\frac{1}{2}}$$

qui donne b sous une forme très maniable.

Appliquons ce résultat au calcul du carré moyen (110) ; pour simplifier, choisissons comme volume A un cylindre vertical limité par deux faces horizontales de section S ; supposons de plus que les couches d'égales densités soient horizontales à l'intérieur du cylindre, alors ν est fonction seulement de z . On a

$$\overline{\Delta n^2} = - (SkT/mg) \int \partial \nu / \partial z dz,$$

l'intégrale est prise sur la hauteur du cylindre ; désignons par ν_2 la densité à la base, par ν_1 la densité au sommet, on a

$$(113) \quad \overline{\Delta n^2} = SkT \frac{\nu_2 - \nu_1}{mg}.$$

Introduisons dans cette formule des grandeurs plus familières : remplaçons k par R/N_0 , ν par $N_0 \rho$, m par M/N_0 ; M est la masse moléculaire, ρ la densité en nombre de molécules gramme par unité de volume. Il vient

$$(114) \quad \overline{\Delta n^2} = N_0 RT \cdot \frac{\rho_2 - \rho_1}{Mg} S.$$

La formule (114) est la réponse au problème que nous avons posé à la fin du § 5. Elle est satisfaisante parce que : 1° elle donne pour le carré moyen des fluctuations une valeur finie même au voisinage du domaine critique, 2° elle satisfait à la relation (43) comme d'ailleurs la formule préliminaire (110), 3° elle redonne,

lorsque le fluide est loin de l'état critique, le résultat de Smoluchowski (40). En effet, loin de l'état critique, en supposant que dans le cylindre A le fluide ne présente qu'une seule phase, liquide ou gazeuse, on a sensiblement d'après (47) et (48)

$$\rho_2 - \rho_1 = -(\partial P / \partial \rho)^{-1} \cdot Mg\rho(z_2 - z_1) = -Mg\rho^2\beta(z_2 - z_1);$$

dans ces équations ρ représente la densité moyenne. Il vient d'après (114)

$$\overline{\Delta n^2} = N_oRT\rho^2\beta S(z_1 - z_2),$$

mais

$$n = N_o\rho S(z_1 - z_2)$$

est le nombre de molécules contenues dans le cylindre, si bien que l'on retrouve la formule

$$\overline{\Delta n^2} = RT\beta\rho n.$$

Imaginons maintenant que la pesanteur tende vers zéro. La formule (114) perd toute signification à la limite, si la température est la température critique, parce qu'alors la densité n'est plus une fonction de l'altitude z . Les variations de la densité à l'intérieur du fluide ne sont plus commandées seulement par le champ de pesanteur, mais encore par le champ à la paroi, le phénomène est sous la dépendance des forces capillaires introduites par Rocard [24]. Pour éliminer les parois, on peut imaginer qu'elles s'éloignent indéfiniment en même temps que le champ tend vers zéro ; l'équation du problème fait intervenir l'expression

$$\partial^2 v / \partial x^2 + \partial^2 v / \partial y^2 + \partial^2 v / \partial z^2,$$

il en résulte que l'effet de la paroi ne diminue pas quand elle s'éloigne ; il est impossible de la négliger. La formule de fluctuation que nous pouvons retenir alors est (109) ou (110) : elle montre que les fluctuations restent de toute manière finies.

11. Formule d'Ornstein et Zernike. — Dans le cas d'un fluide quasi-homogène, la relation (112) devient d'après (48), en supprimant les indices devenus inutiles

$$kTN_oMg\rho^2\beta = mgvb\theta^{-\frac{1}{2}}$$

ou

$$(115) \quad b\theta^{-\frac{1}{2}} = RT\beta\rho;$$

mais (108) s'écrit, en supprimant là aussi des indices inutiles, et puisque le fluide est par surcroît isotrope,

$$b_0^{-\frac{1}{2}} = 1 + 4\pi\nu \int [a(r) - 1]r^2 dr.$$

On a donc

$$(116) \quad 4\pi\nu \int [a(r) - 1]r^2 dr = RT\beta\rho - 1.$$

Cette importante formule est due, avec des notations différentes, à Ornstein et Zernike (voir [28]). Ces auteurs l'établirent beaucoup plus facilement qu'ici, ils ne considéraient que le cas d'un fluide homogène et n'eurent qu'à combiner (40) et (74). J'en donnerai une démonstration directe et qui fait appel au théorème statistique de Lionville à propos de la diffusion de la lumière. Je rappelle que a_{12} a été introduit par (67) ; $4\pi\nu a(r)r_2 dr$ représente le nombre de molécules qui se trouve en moyenne dans la couche sphérique de rayon r , d'épaisseur dr , centrée sur une molécule. $a(r)$ est nul pour $r < 0$ et est égal à 1 quand r dépasse largement le rayon d'action L des forces intermoléculaires ; les valeurs intermédiaires de $a(r)$ peuvent être déduites de la diffusion des rayons X par le liquide suivant le procédé donné par Zernike et Prins [15] (la méthode de calcul a été précisée récemment par Randall [87]).

Dans un gaz parfait, on a

$$RT\beta\rho - 1 = 0;$$

pour un liquide la même quantité est négative ; prenons, pour fixer les idées, le benzène, quoique ses molécules ne puissent guère passer pour sphériques. On a alors, en c. g. s.,

$$R = 8,3.10^7 \quad T = 290^{\circ} \quad \beta = 88.10^{-12} \quad \rho = 0,011$$

et

$$RT\beta\rho - 1 = -0,98;$$

au voisinage du point critique cette quantité est au contraire positive : il semble qu'alors les molécules aient tendance à se grouper en amas laissant entre eux un vide relatif.

La formule (116) doit rendre service dans l'interprétation des diagrammes de rayons X dus à la diffusion de ces rayons par les fluides ; il est curieux qu'elle ne figure pas dans le mémoire [15] de Zernike et Prins sur la question, toutefois ces auteurs y font implicitement allusion au cours de remarques qui terminent leur

mémoire. Cette omission a entraîné une erreur de Gingrich et Warren [29] qui ont cru pouvoir poser

$$4\pi v \int [a(r) - 1] r^2 dr = -1,$$

c'est-à-dire sous une autre forme

$$\frac{1}{v} \int v^2 (a_{12} - 1) d\omega_2 = -1;$$

alors qu'une relation exacte voisine est

$$\frac{1}{v} \int (v_{12} - v^2) d\omega_2 = -1.$$

Gingrich et Warren ont ainsi utilisé une relation presque exacte pour un liquide, mais très inexacte au voisinage de point critique. Il faut reconnaître que la distinction entre v_{12} et $v_2 a_{12}$ est un peu subtile.

CHAPITRE II

FLUCTUATIONS EN DENSITÉ ET EN CONCENTRATION DANS LES MÉLANGES BINAIRES

1. Définitions. — Deux corps purs sont mélangés dans un récipient de volume V et forment une ou plusieurs phases ; il n'y a aucune réaction chimique entre eux. Le récipient contient N molécules du premier constituant et N' du second.

Une fraction A du volume total contient un nombre variable de molécules de chaque constituant. Nous désignons respectivement par n et par n' , les valeurs moyennes de chacun de ces nombres et par

$$n + \Delta n \quad \text{et} \quad n' + \Delta n',$$

les valeurs variables. Δn et $\Delta n'$, sont des fluctuations qui restent toujours petites devant n et n' ; les valeurs moyennes des fluctuations sont nulles :

$$(117) \quad \overline{\Delta n} = 0 \quad \overline{\Delta n'} = 0,$$

Il n'en est pas de même des carrés moyens

$$(118) \quad \overline{\Delta n^2} \quad \text{et} \quad \overline{\Delta n'^2},$$

et aussi du produit moyen

$$(119) \quad \overline{\Delta n \Delta n'}.$$

Nous nous proposons d'étudier ces moyennes, qui se rattachent au problème de diffusion de la lumière par les mélanges binaires ; nous séparons d'ailleurs complètement cette étude des recherches qui intéressent directement la diffusion.

Nous supposerons d'abord que le fluide contenu dans le volume A est homogène. Les densités moléculaires moyennes, respectivement ν et ν' y sont constantes et ont pour expression :

$$\nu = n/A \quad \nu' = n'/A ;$$

nous définissons aussi la densité globale en nombre de molécules par unité de volume

$$(n + \Delta n + n' + \Delta n')/N_0 A,$$

et la concentration

$$(n' + \Delta n')/(n + \Delta n);$$

la densité globale et la concentration ont pour valeur moyenne respectivement

$$(120) \quad \rho = (n + n')/N_0 A = (v + v')/N_0,$$

et

$$(121) \quad s = n'/n = v'/v;$$

aux fluctuations Δn et $\Delta n'$ correspondent des fluctuations de la densité et de la concentration qui sont respectivement

$$(122) \quad \Delta \rho / \rho = (\Delta n + \Delta n')/(n + n')$$

et

$$(123) \quad \Delta s / s = \Delta n' / n' - \Delta n / n;$$

naturellement on traite toutes ces fluctuations comme des infiniments petits. Les moyennes

$$(124) \quad \overline{\Delta s^2} \quad \overline{\Delta \rho^2} \quad \overline{\Delta \rho \Delta s},$$

peuvent s'exprimer linéairement à l'aide des moyennes (118) et (119), et réciproquement. Il en est de même pour toute combinaison linéaire des Δs et $\Delta \rho$.

Einstein a calculé $\overline{\Delta s^2}$ dans son mémoire [17]; il négligeait les fluctuations en densité. Raman et Ramanathan [30] ont ensuite repris la question en tenant compte de ces fluctuations, leur résultat pour $\overline{\Delta s^2}$ diffère un peu de celui d'Einstein. Les raisonnements de Raman et Ramanathan, qui ont été résumés par Rocard [16], utilisent pour le calcul du potentiel thermodynamique dans l'état fluctué la méthode des parois semi-perméables, qui n'est pas très claire. Je vais reprendre la question en utilisant uniquement des différentiations sûres : de Raman et Ramanathan les résultats doivent être modifiés.

Dans un mélange, la probabilité des fluctuations est donnée par une formule qui généralise (26) :

$$(125) \quad C \exp. [- \Delta n^2 \cdot \partial^2 \Psi / \partial n^2 - 2 \Delta n \cdot \Delta n' \cdot \partial^2 \Psi / \partial n \partial n' - \Delta n'^2 \cdot \partial^2 \Psi / \partial n'^2] / 2kT,$$

C est une constante, Ψ est le potentiel thermodynamique générale ; on a supposé pour simplifier V beaucoup plus grand que A . On sait que Ψ est de la forme

$$(126) \quad \Psi = A\Phi(T, \nu, \nu');$$

on a

$$(127) \quad \begin{cases} A\partial^2\Psi/\partial n^2 = \partial^2\Phi/\partial \nu^2 & A\partial^2\Psi/\partial n\partial n' = \partial^2\Phi/\partial \nu\partial \nu' \\ A\partial^2\Psi/\partial n^2 = \partial^2\Phi/\partial \nu\partial \nu'; \end{cases}$$

nous désignerons pour abrégé ces trois dérivées secondes de Φ respectivement par G, H, I . La probabilité (127) peut donc s'écrire

$$(128) \quad C \exp. [-G\Delta n^2 - 2H\Delta n\Delta n' - I\Delta n'^2]/2AkT.$$

Nous allons exprimer les coefficients G, H, I , à l'aide de paramètres ayant une signification concrète. Remarquons l'abord que la pression uniforme P qui règne dans le volume A est donnée par

$$(130) \quad P = -\partial\Psi/\partial A = -\Phi + \nu \cdot \partial\Phi/\partial \nu + \nu' \cdot \partial\Phi/\partial \nu';$$

introduisons les pressions partielles des deux constituants, respectivement p et p' , définies par les égalités

$$(131) \quad f + kT \log p = \partial\Phi/\partial \nu \quad f' + kT \log p' = \partial\Phi/\partial \nu';$$

si le mélange est en équilibre à travers une paroi semi-perméable avec l'un de ses constituants, si celui-ci est gazeux et se comporte comme un gaz parfait, la pression de ce gaz se confond avec la pression partielle correspondante. f et f' , sont des fonctions de la température seulement, qui dépendent du choix de la fonction Φ , toujours un peu arbitraire en thermodynamique ; p, p', ρ sont des fonctions de ν, ν', T , mais aussi bien de P, s, T ; c'est ce que nous supposons ci-dessous.

Différentions membre à membre les relations (130) et (131) en laissant le volume et la température constants, il vient

$$(132) \quad dP = G\nu d\nu + H(\nu' d\nu + \nu d\nu') + I\nu' d\nu'$$

$$(133) \quad kT \left[\frac{\partial p}{\partial s} ds + \frac{\partial p}{\partial P} dP \right] / p = Gd\nu + Hd\nu'$$

$$(134) \quad kT \left[\frac{\partial p'}{\partial s} ds + \frac{\partial p'}{\partial P} dP \right] / p' = Hd\nu + Id\nu';$$

en éliminant $d\nu$ et $d\nu'$, entre ces relations on trouve facilement la relation classique

$$(135) \quad \frac{\nu}{p} \frac{\partial p}{\partial s} + \frac{\nu'}{p'} \frac{\partial p'}{\partial s} = 0,$$

et de plus que

$$(136) \quad kT \left(\frac{v}{p} \frac{\partial p}{\partial P} + \frac{v'}{p'} \frac{\partial p'}{\partial P} \right) = 1.$$

Mais introduisons maintenant le coefficient de compressibilité du mélange

$$\beta = \partial \log p / \partial P,$$

et aussi le coefficient de variation de la densité avec la concentration

$$(137) \quad l = \partial \log p / \partial s;$$

on a

$$(138) \quad dv/v' - dv/v = ds/s,$$

$$(139) \quad d \log p = (dv + dv')/(v + v') = lds/s + \beta dP;$$

ces relations servent à éliminer ds et dP de (133) et (134); on trouve alors, d'après (133),

$$(140) \quad G = -kTs(\partial \log p / \partial s)/v + kT(\partial \log p / \partial P) \left(\frac{1}{v + v'} + \frac{l}{v} \right) / \beta$$

$$H = -kTs(\partial \log p / \partial s)/v' + kT(\partial \log p / \partial P) \left(\frac{1}{v + v'} - \frac{l}{v'} \right) / \beta,$$

et d'après (134)

$$(141) \quad H = -kTs(\partial \log p' / \partial s)/v + kT(\partial \log p' / \partial P) \left(\frac{1}{v + v'} + \frac{l}{v} \right) / \beta$$

$$I = -kTs(\partial \log p' / \partial s)/v' + kT(\partial \log p' / \partial P) \left(\frac{1}{v + v'} - \frac{l}{v'} \right) / \beta.$$

On égale les deux expressions de H ; compte tenu de (135) et (136) il vient

$$kT \partial \log p / \partial P = \frac{1}{v + v'} + \frac{l}{v} \quad kT \partial \log p' / \partial P = \frac{1}{v + v'} - \frac{l}{v'}.$$

On n'utilise pas davantage les relations (140) et (141), mais à l'aide de (133) et (134) on forme l'expression

$$Gdv^2 + 2Hdv dv' + Idv'^2,$$

où on exprime, grâce à (138) et (139), les différentielles dv et dv' en fonction des différentielles dP et ds . Il vient

$$(142) \quad Gdv^2 + 2Hdv dv' + Idv'^2 = -kTv' \cdot (\partial \log p / \partial s) \cdot \left(\frac{ds}{s} \right)^2 + \beta (dP)^2.$$

Il est donc naturel de considérer la fluctuation de pression ΔP définie par

$$(143) \quad \beta \Delta P = -l \Delta s / s + \Delta \log \rho ;$$

cette fluctuation n'a pas une signification physique simple comme Δn par exemple, mais c'est un intermédiaire commode pour les calculs. A l'aide de (128), il est facile de voir que

$$(144) \quad \overline{\Delta P^2} = kT / A \beta = RT / N_0 A \beta$$

$$(145) \quad \overline{\Delta P \Delta s} = 0$$

$$(146) \quad \overline{\Delta s^2} / s^2 = -1 / [A v' (\partial \log p / \partial s)] ;$$

on en déduit aisément

$$(147) \quad N_0 A \overline{\Delta \rho^2} / \rho^2 = RT \beta - l^2 N_0 / v' (\partial \log p / \partial s)$$

$$(148) \quad N_0 A \overline{\Delta \rho \Delta s} / \rho s = -l N_0 / v' (\partial \log p / \partial s).$$

Raman et Ramanathan trouvaient

$$\overline{\Delta \rho \Delta s} = 0$$

$$N_0 A \overline{\Delta \rho^2} / \rho^2 = RT \beta.$$

Le point critique de miscibilité complète d'un mélange binaire est défini par les conditions

$$(149) \quad \begin{aligned} \partial \log p / \partial s &= 0 \\ \partial^2 \log p / \partial s^2 &= 0 ; \end{aligned}$$

contrairement aux conclusions des auteurs que je viens de citer, les fluctuations (147) et (148) sont infinies au point critique, comme d'ailleurs la fluctuation (146).

Les formules précédentes pourront servir ultérieurement à amorcer une théorie de la diffusion dans les mélanges binaires, mais il paraît actuellement prématuré d'essayer d'améliorer les formules de Raman et Ramanathan sur la question. Bornons-nous à signaler les études expérimentales de Parthasarathy [83] sur l'intensité de la diffusion et la dépolarisation, de Gans et Stuart [84] et de Krishnan [85] sur la dépolarisation.

2. Les mélanges binaires dans le champ de pesanteur. — Les différentes formules (146), (147), (148) prévoient pour le point critique de dissolution des fluctuations infinies, ce qui n'a physiquement aucun sens ; les mélanges binaires présentent donc une difficulté analogue à celle rencontrée à propos de la formule (40)

pour un fluide pur. A mon avis, cette difficulté n'est qu'apparente et s'élimine de la même manière que dans le cas d'un fluide pur : la pesanteur empêche l'existence d'une phase homogène qui vérifierait les relations (149).

Cette affirmation est loin d'être aussi évidente que l'affirmation analogue relative à un fluide unique ; il semble au premier abord que la pesanteur ne peut avoir aucune action sur un mélange binaire qui se trouve dans le domaine critique, ce qu'on reconnaît à l'opalescence bleue qu'il présente, parce que ce mélange n'est pas plus compressible qu'un liquide ordinaire. Mais nous allons voir que la pesanteur peut empêcher un fluide binaire de rester homogène non seulement s'il est compressible, mais aussi pour une autre raison.

Voilà en tout cas comment il faut se représenter les phénomènes ; raisonnons pour fixer les idées sur le mélange nitrobenzène-hexane normal dont la température critique voisine $\theta = 19^{\circ}4$. On imagine qu'on fait refroidir très lentement un long tube vertical rempli du mélange avec une concentration appropriée qui n'est pas très exactement définie et qui correspond à 50 % en masse de chaque constituant. La température initiale surpasse θ de quelques degrés et le fluide est alors homogène ; lorsque la température du mélange ne dépasse plus θ que de quelques millièmes de degré, l'homogénéité cesse, le nitrobenzène, qui est le constituant le plus lourd, se concentre un peu vers le fond ; la concentration varie de manière continue, depuis le bas jusqu'au haut du tube ; lorsque la température baisse encore cette variation de concentration s'accroît un peu et en même temps se localise dans une région du tube qui mesure quelques millimètres de hauteur : deux phases à peu près homogènes apparaissent, l'une plus riche en nitrobenzène que l'autre et séparées par une couche où la densité varie rapidement et qui présente le phénomène de mirage. Quand la température atteint enfin θ , la zone de mirage prend une épaisseur extrêmement faible, dont l'ordre de hauteur est une dizaine de fois le rayon d'action moléculaire : ainsi est apparue entre les deux phases une couche capillaire.

Si cette description est vraisemblable, elle ne correspond malheureusement jusqu'à présent à aucune observation réelle : personne jusqu'à présent ne s'est soucié d'observer le point critique de miscibilité complète de deux liquides avec la précision que Gouy

a apportée dans le cas de l'anhydride carbonique pur. Ces recherches seraient considérablement gênées par la viscosité des liquides qui retarde la réalisation de l'équilibre ; une étude continue du phénomène est impossible : à chaque température d'observation il est nécessaire d'agiter le mélange pour faciliter le passage de chaque constituant d'une phase à l'autre.

Quoiqu'il en soit, entreprenons l'étude statistique d'un mélange de deux sortes de molécules. L'étude analogue déjà faite sur un fluide pur me permettra de sauter des intermédiaires de calcul dont la répétition serait fastidieuse.

L'ensemble des notations est le suivant :

	premier constituant	deuxième constituant
Masse des molécules.....	m	m'
Nombre de molécules.....	N	N'
Numérotées	1, 2, 3,..., N	I, II, III,..., N'
Masse moléculaire	M	M'
Élément de volume décrit par le centre d'une molécule	$d\omega_1$	$d\omega_I$
Énergie dans le champ de force extérieur	f_1	f_I
Énergie mutuelle de deux mo- lécules de même espèce	f_{12}	f_{II}
Nombre moyen de molécules dans un volume donné A ...	n	n'
Fluctuations	Δn	$\Delta n'$

f_{II} est l'énergie mutuelle de deux molécules de natures différentes.

Les densités ne calculent pas une généralisation des formules (7) et (54). La densité moléculaire du constituant n° 1 au point $x, y_1 z_1$ est donnée par

$$(150) \quad v_1 = N \iint D d\omega_{23\dots N I II \dots N'} d\chi_{12\dots N'};$$

D est le coefficient de probabilité ; les intégrations sont étendues à toutes les valeurs des vitesses et à toutes les positions des centres de molécules à l'intérieur du récipient. De même la densité moléculaire du second constituant au point $x_1 y_1 z_1$ est

$$(151) \quad v_1 = N' \iint D d\omega_{12\dots N II III \dots N'} d\chi_{12\dots N'};$$

il y a maintenant à considérer trois densités simultanées doubles :

$$\begin{aligned}
 (152) \quad \nu_{12} &= N(N-1) \iint D d\omega_{34\dots N \text{ I II} \dots N'} d\chi_{12\dots N'}, \\
 \nu_{\text{II}} &= NN' \iint D d\omega_{23\dots N \text{ III IV} \dots N'} d\chi_{12\dots N'}, \\
 \nu_{\text{I II}} &= N'(N'-1) \iint D d\omega_{12\dots N \text{ III IV} \dots N'} d\chi_{12\dots N'};
 \end{aligned}$$

ces différentes densités vérifient les relations intégrales suivantes :

$$(153) \quad \int \nu_1 d\omega_1 = N \quad \int \nu_{\text{I}} d\omega_{\text{I}} = N'$$

$$\begin{aligned}
 (154) \quad \int \nu_{12} d\omega_2 &= (N-1)\nu_1 \quad \int \nu_{1\text{I}} d\omega_{\text{I}} = N'\nu_1 \\
 \int \nu_{\text{I I}} d\omega_1 &= N\nu_{\text{I}} \quad \int \nu_{\text{I II}} d\omega_{\text{II}} = (N-1)\nu_{\text{I}}
 \end{aligned}$$

A l'aide des densités simultanées on exprime les moyennes de fluctuation dans le volume A, sur lequel il n'est fait d'abord aucune hypothèse restrictive :

$$\begin{aligned}
 (155) \quad \overline{\Delta n^2} &= - \int_A \int_{V-A} (\nu_{12} - \nu_1 \nu_2) d\omega_1 d\omega_2 \\
 \overline{\Delta n \Delta n'} &= - \int_A \int_{V-A} (\nu_{\text{I I}} - \nu_{\text{I}} \nu_{\text{I}}) d\omega_1 d\omega_{\text{I}} \\
 \overline{\Delta n'^2} &= - \int_A \int_{V-A} (\nu_{\text{I II}} - \nu_{\text{I}} \nu_{\text{II}}) d\omega_{\text{I}} d\omega_{\text{II}}
 \end{aligned}$$

Il paraît vraisemblable *a priori* que les densités simultanées peuvent être représentées par des séries entières en $1/N$ et $1/N'$ dont on ne conserve que les premiers termes :

$$\begin{aligned}
 (156) \quad \nu_{12} &= \nu_1 \nu_2 (a_{12} + b_{12}/N + b'_{12}/N') \\
 \nu_{\text{I I}} &= \nu_{\text{I}} \nu_{\text{I}} (a_{\text{I I}} + b_{\text{I I}}/N + b'_{\text{I I}}/N') \\
 \nu_{\text{I II}} &= \nu_{\text{I}} \nu_{\text{II}} (a_{\text{I II}} + b_{\text{I II}}/N + b'_{\text{I II}}/N');
 \end{aligned}$$

les coefficients a_{12} , $a_{\text{I I}}$, $a_{\text{I II}}$, b_{12} , ..., $b'_{\text{I II}}$ dépendent uniquement des propriétés du fluide dans le voisinage des points M_1 , M_{I} , M_2 , M_{II} , Lorsque la distance $M_1 M_{\text{I}}$ augmente par exemple, $a_{\text{I I}}$ tend rapidement vers 1, $b_{\text{I I}}$ et $b'_{\text{I I}}$ tendent chacun vers une limite qui n'est pas nulle. Il est d'ailleurs légitime de confondre les b avec leurs valeurs limites respectives pour l'usage que nous voulons

en faire. Pour aller plus loin, nous devons nous placer dans le cas de l'équilibre thermodynamique avec un champ de forces extérieur ; on pose

$$g_1 = \exp(-f_1/kT) \quad g_I = \exp(-f_I/kT) \quad g_{12} = \exp(-f_{12}/kT) - 1 \\ g_{1I} = \exp(-f_{1I}/kT) - 1 \quad g_{II} = \exp(-f_{II}/kT) - 1;$$

on pose aussi

$$V_p = \int g_I d\omega_I \quad V'_p = \int g_I d\omega_I \\ Ng_1 = j_1 V_p \quad N'g_I = j_I V'_p.$$

$A(N)$ défini à la suite de (85) est remplacé ici par $A(N, N')$.

On pose

$$q_1 = j_1 \cdot A(N_{-1}, N') / A(N, N') \\ q_I = j_I \cdot A(N, N'_{-1}) / A(N, N')$$

et on a en négligeant les termes en $1/N, 1/N'$,

$$(157) \quad v_1 = q_1 [1 + \int g_{12} q_2 d\omega_2 + \int g_{1I} q_I d\omega_I \\ + \int \left(\frac{1}{2} g_{12} g_{13} + g_{12} g_{23} + \frac{1}{2} g_{12} g_{13} g_{23} \right) q_2 q_3 d\omega_{23} \\ + \int (g_{12} g_{1I} + g_{12} g_{1I} g_{2I} + g_{12} g_{2I} + g_{1I} g_{2I}) q_2 q_I d\omega_{2I} \\ + \int \left(\frac{1}{2} g_{1I} g_{1II} + \frac{1}{2} g_{1I} g_{1II} g_{II} + g_{1I} g_{II} \right) q_I q_{II} d\omega_{II} + \dots] \\ v_I = q_I [1 + \int g_{II} q_{II} d\omega_{II} + \int g_{II} q_I d\omega_I + \int \left(\frac{1}{2} g_{II} g_{IIM} + g_{II} g_{IIM} \right. \\ \left. + \frac{1}{2} g_{II} g_{IIM} g_{IIM} \right) q_{II} q_{IIM} d\omega_{IIM} \\ + \int (g_{II} g_{II} + g_{II} g_{II} g_{II} + g_{II} g_{2I} + g_{II} g_{2I}) q_2 q_{II} d\omega_{2II} \\ + \int \left(\frac{1}{2} g_{II} g_{2I} + \frac{1}{2} g_{II} g_{2I} g_{12} + g_{II} g_{12} \right) q_I q_2 d\omega_{12} + \dots];$$

ces relations sont peu maniables ; on les résout par rapport à q_1 et q_I ; plutôt que q_1 et q_I d'ailleurs, on calcule leurs logarithmes et on a finalement avec deux nouvelles constantes K et K' :

$$(158) \quad K - f_1/kT = \log v_1 - \int g_{12} v_2 d\omega_2 - \int g_{1I} v_I d\omega_I - \frac{1}{2} \int g_{12} g_{13} g_{23} d\omega_{23} \\ - \int g_{12} g_{1I} g_{2I} v_I d\omega_{2I} - \frac{1}{2} \int g_{II} g_{IIM} g_{IIM} v_{IIM} d\omega_{IIM} - \dots, \\ K' - f_I/kT = \log v_I - \int g_{II} v_{II} d\omega_{II} - \int g_{II} v_I d\omega_I - \frac{1}{2} \int g_{II} g_{IIM} g_{IIM} d\omega_{IIM} \\ - \int g_{II} g_{II} g_{II} v_{II} d\omega_{II} - \frac{1}{2} \int g_{II} g_{II} g_{II} v_I d\omega_{II} - \dots.$$

Ces équations, qui nous écartent, pour le moment, des fluctuations, permettent de discuter la répartition des molécules sous l'action d'un champ extérieur, et nous pensons surtout au champ de pesanteur. Nous supposons le récipient assez large pour que les parois ne jouent qu'un rôle accessoire.

Plaçons-nous dans le cas où le champ extérieur ne crée qu'une faible hétérogénéité ; alors, dans (158), en supposant que M_1 et M_I sont voisins, on peut confondre $\nu_2, \nu_3 \dots$ avec ν_I et $\nu_{II}, \nu_{III}, \dots$ avec ν_I ; les seconds membres de (158) ne dépendent alors de M_1 et M_I que par l'intermédiaire de ν_1 et ν_I .

Posons

$$(159) \quad B(\nu_1, \nu_I) = \nu_1(\log \nu_1 - 1) + \nu_I(\log \nu_I - 1) - \frac{1}{2} \nu_1^2 \int g_{12} d\omega_2 - \nu_1 \nu_I \int g_{1I} d\omega_I \\ - \frac{1}{2} \nu_I^2 \int g_{II} d\omega_{II} - \frac{1}{6} \nu_1^3 \int g_{12} g_{13} g_{23} d\omega_{23} - \frac{1}{2} \nu_1^2 \nu_I \int g_{12} g_{1I} g_{2I} d\omega_{2I} \\ - \frac{1}{2} \nu_1 \nu_I^2 \int g_{1I} g_{1II} g_{I II} d\omega_{I II} - \frac{1}{6} \nu_I^3 \int g_{I II} g_{I III} g_{II III} d\omega_{II III} - \dots ;$$

On vérifie immédiatement que (158) s'écrit

$$K - f_1/kT = \partial B / \partial \nu_1$$

$$K' - f_I/kT = \partial B / \partial \nu_I ;$$

dans un champ de forces verticales les densités ne dépendent que de z ; on élimine les constantes K en dérivant :

$$(160) \quad - \partial f_1 / \partial z = (\partial^2 B / \partial \nu_1^2 \cdot \partial \nu_1 / \partial z + \partial^2 B / \partial \nu_1 \partial \nu_I \cdot d\nu_I / dz) kT \\ - \partial f_I / \partial z = (\partial^2 B / \partial \nu_1 \partial \nu_I \cdot \partial \nu_1 / \partial z + \partial^2 B / \partial \nu_I^2 \cdot d\nu_I / dz) kT.$$

La pression au niveau z est donnée par la formule

$$P = \int_z^\infty [\nu_1 (\partial f_1 / \partial z) + \nu_I (\partial f_I / \partial z)] dz$$

ce qui s'écrit d'après (160)

$$(161) \quad P = \nu_1 \partial B / \partial \nu_1 + \nu_I \partial B / \partial \nu_I - B ;$$

en rapprochant ce résultat de (130) on voit que les fonctions $\Phi(\nu, \nu')$ et $B(\nu, \nu')$ sont identiques à une fonction linéaire de ν et ν' près.

Kirkwood [31] avait déjà étudié le problème du fluide homogène et donné une équation d'état équivalente à (161) explicité d'après (159).

Désignons maintenant les densités uniquement par les nota-

tions ν et ν' ; appliquons (160) au cas du champ de pesanteur, adoptons les notations qui ont servi pour (120). Il vient

$$(162) \quad \begin{aligned} -mg/kT &= G \cdot d\nu/dz + Hd\nu'/dz \\ -m'g/kT &= H \cdot d\nu/dz + I d\nu'/dz; \end{aligned}$$

(133) et (134) nous permettent d'introduire d'autres dérivées et d'écrire

$$(163) \quad \begin{aligned} -Mgp &= R^2T^2 \left[\frac{\partial p}{\partial s} \frac{ds}{dz} + \frac{\partial p}{\partial P} \frac{dP}{dz} \right] \\ -Mgp' &= R^2T^2 \left[\frac{\partial p'}{\partial s} \frac{ds}{dz} + \frac{\partial p'}{\partial P} \frac{dP}{dz} \right]. \end{aligned}$$

Ces équations montrent comment la pesanteur agit pour faire varier la concentration et la pression avec l'altitude. On en déduit en particulier

$$(164) \quad d\log s/dz = g\nu[Ml/\nu' + M'l/\nu - (M + M')/(\nu + \nu')] / R^2T^2 (\partial \log p / \partial s);$$

lorsque le mélange tend vers l'état critique, dp/ds tend vers 0, il en résulte que ds/dz augmente beaucoup, le fluide finit même par devenir trop peu homogène pour que l'analyse précédente à partir de (159) reste valable : c'est alors qu'apparaîtrait la zone de mirage.

Quant à la variation de la pression avec l'altitude, elle reste finie, ce qui n'a rien de remarquable dans le cas d'un fluide qui ne tend pas à devenir infiniment compressible.

Nous avons précisé la structure théorique du fluide dans lequel nous voulons étudier les fluctuations ; revenons au calcul de ces dernières, d'abord en supposant simplement que le fluide est en équilibre thermodynamique, sans rien spécifier sur les particularités du champ extérieur.

Dans ce but, j'ai calculé les trois densités simultanées doubles dans le cas des grandes distances. J'ai obtenu trois expressions :

$$(165) \quad \begin{aligned} \nu_{12} &= \nu_1\nu_2 - \varepsilon_1\varepsilon_2 D/W - \gamma_1\gamma_2 C/W + (\varepsilon_1\gamma_2 + \varepsilon_2\gamma_1)E/W \\ \nu_{11} &= \nu_1\nu_1 - \varepsilon_1\gamma_{11} D/W - \varepsilon_1\gamma_1 C/W + (\varepsilon_1\varepsilon_1 + \gamma_1\gamma_{11})E/W \\ \nu_{111} &= \nu_1\nu_{11} - \varepsilon_1\varepsilon_{11} C/W - \gamma_{11}\gamma_{11} D/W + (\varepsilon_1\gamma_{11} + \varepsilon_{11}\gamma_1)E/W; \end{aligned}$$

ces formules confirment les développements (156) : dans chaque second membre le premier terme est, comparé aux suivants, du même ordre de grandeur que N ou N' par rapport à 1. Lorsque le fluide est donné, C , D , E , W sont des constantes et les quatre

fonctions ν_1 , ε_1 , ν_{I} , ε_{I} ne dépendent que du point M_1 ou du point M_{I} .

Les formules suivantes précisent le sens de ces nouvelles grandeurs :

$$(166) \quad \varepsilon_1 = \nu_1 + \int \nu_1 \nu_2 (a_{12} - 1) d\omega_2 \quad \varepsilon_{\text{I}} = \nu_{\text{I}} + \int \nu_{\text{I}} \nu_{\text{II}} (a_{\text{I II}} - 1) d\omega_{\text{II}}$$

$$\nu_1 = \int \nu_1 \nu_{\text{I}} (a_{1\text{I}} - 1) d\omega_{\text{I}} \quad \nu_{\text{I}} = \int \nu_1 \nu_{\text{I}} (a_{1\text{I}} - 1) d\omega_{\text{I}}$$

$$(167) \quad C = \int \varepsilon_1 d\omega_1 \quad D = \int \varepsilon_{\text{I}} d\omega_{\text{I}} \quad E = \int \nu_1 d\omega_1 = \int \nu_{\text{I}} d\omega_{\text{I}}$$

$$W = CD - E^2;$$

les moyennes de fluctuations dans un volume A petit devant le volume total mais grand devant les dimensions moléculaires sont d'après (155) :

$$(168) \quad \overline{\Delta n^2} = \int_A \varepsilon_1 d\omega_1 \quad \overline{\Delta n \Delta n'} = \int_A \nu_1 d\omega_1 \quad \overline{\Delta n'^2} = \int_A \varepsilon_{\text{I}} d\omega_{\text{I}}$$

Ces relations se précisent lorsqu'on suppose que le champ de forces extérieur est le champ de pesanteur. Dans ce cas, que le fluide soit homogène, séparé en deux phases ou qu'il comporte une zone de mirage, on établit les relations suivantes :

$$(169) \quad \begin{aligned} g[m\varepsilon_1 + m'\nu_1] &= -kT \partial \nu_1 / \partial z \\ g[m\nu_{\text{I}} + m'\varepsilon_{\text{I}}] &= -kT \partial \nu_{\text{I}} / \partial z; \end{aligned}$$

dans ces équations qui généralisent (112) les points M_1 et M_{I} doivent être regardés comme occupant la même position.

Choisissons comme volume A un cylindre vertical de section S . Les densités sont à la base ν_2 et ν_{II} respectivement, à la face supérieure ν_1 et ν_{I} ; dans tout le cylindre les surfaces d'égales densités sont horizontales; en combinant (168) et (169) il vient :

$$(170) \quad \begin{aligned} g[m\overline{\Delta n^2} + m'\overline{\Delta n \Delta n'}] &= kTS(\nu_2 - \nu_1) \\ g[m\overline{\Delta n \Delta n'} + m'\overline{\Delta n'^2}] &= kTS(\nu_{\text{II}} - \nu_{\text{I}}); \end{aligned}$$

il ne m'a pas paru possible de trouver une troisième relation linéaire simple entre les moyennes, qui en aurait permis un calcul complet. On peut vérifier que, lorsqu'on suppose le fluide quasi-homogène, les moyennes calculées à l'aide de (144), (145), (146) satisfont à (170). Mais les relations (170) sont plus générales que (144), (145), (146); elles restent finies quel que soit l'état du fluide.

Il semble donc prouvé, avec une lacune il est vrai, que la théorie des fluctuations dans un mélange binaire ne comporte pas de difficulté au voisinage du point critique de miscibilité pourvu que l'on tienne compte de la pesanteur.

Je termine ce chapitre par quelques remarques d'ordre expérimental.

D'après (164) ou d'après les formules plus générales (158) il est clair que les phénomènes au voisinage du point critique dépendent de l'intensité du champ de forces extérieur ; or, il est facile de réaliser un champ d'inertie beaucoup plus intense que le champ de pesanteur en soumettant le mélange, placé dans des tubes appropriés, à l'action d'une centrifugeuse. Pendant le fonctionnement il tend à se produire, d'un bout à l'autre du tube, une variation de concentration plus importante que sous le seul effet de la pesanteur ; en observant le liquide immédiatement après arrêt de la centrifugeuse, la variation de la concentration n'a pas le temps de diminuer et elle serait facile à mettre en évidence si elle était assez forte pour provoquer la séparation du liquide en deux couches. Il est malheureusement impossible de prévoir si cet effet existe dans un large intervalle de température ou seulement au contraire dans un intervalle étroit. J'ai fait un essai avec le mélange nitrobenzène-hexane commercial et une petite centrifugeuse ; il n'y a eu aucun résultat, ce qui ne contredit guère la possibilité du phénomène envisagé parce que la température varie beaucoup pendant le fonctionnement, de près de 1°.

Une autre manière de modifier les propriétés du milieu consiste à le soumettre à des vibrations sonores ou même ultrasonores ; on pouvait s'attendre, dans le mélange opalescent, à des variations locales de concentration sous l'effet de l'onde élastique plus importantes que dans un mélange ordinaire (phénomène envisagé depuis longtemps dans le cas des gaz par M. M. Brillouin, voir [32]) et susceptibles d'avoir un effet sur la vitesse de propagation.

Lucas et Biquard d'une part, Debye et Sears de l'autre, ont découvert (voir [33]) le phénomène de la diffraction de la lumière par les liquides parcourus par les ultra-sons qui permet de mesurer aisément la vitesse des ultrasons dans ces milieux. M. R. Lucas a bien voulu, et je l'en remercie ici, entreprendre de mesurer cette vitesse dans un mélange opalescent [89]. Les ultrasons, émis par

un quartz de fréquence 6.10^6 , sont produits dans une cuve pleine de toluène. Un tube en pyrex muni de 4 fenêtres planes en verre assez mince et parallèles deux à deux, contient le mélange opalescent ; il est plongé dans le toluène ; par une fenêtre les ultrasons parviennent dans le mélange qui est traversé par un faisceau lumineux perpendiculaire au faisceau sonore. La lumière émergente est observée visuellement dans une lunette dont l'oculaire est pourvu d'un micromètre. Le mélange étudié, essence de térébenthine-aniline, dont la température critique était voisine de $19^{\circ}2$, a été examiné à des températures croissantes obtenues par simple réchauffement du bain de toluène au contact de la salle ; la température était lue directement dans le mélange avec un thermomètre au $1/10$. La température était sans doute définie à $0^{\circ}05$ près. Les observations furent faites en dessous de la température critique, sur le fluide séparé en deux couches, puis sur le fluide homogène. Sur un intervalle de 2 à 3° , la vitesse des ultrasons n'a pas varié, dans la limite de la précision des mesures, 10 % environ. Il n'y a donc de ce côté aucune anomalie. Par contre, le mélange et aussi le mélange hexane commercial nitrobenzène, a paru très absorbant pour les ultrasons : c'est là une mesure qui nécessite un montage plus complexe et qui reste à faire.

CHAPITRE III

REPRÉSENTATION ONDULATOIRE DE L'AGITATION THERMIQUE

J'ai rappelé au § 4 la méthode inaugurée par Einstein pour représenter l'agitation thermique à l'aide d'une série de Fourier. Je vais montrer maintenant comment il est possible d'arriver à une représentation de ce genre, tout à fait rigoureuse dans le cadre de la mécanique statistique classique, où une déduction mathématique satisfaisante prendra la place des hypothèses empiriques quelque peu arbitraires de la théorie d'Einstein.

Le fluide étudié est enfermé dans un récipient de volume V et de forme absolument quelconque — il n'y aurait aucune simplification à prendre comme dans la théorie ancienne un récipient en forme de parallélépipède rectangle. — Pour limiter le problème je suppose d'emblée le fluide en équilibre thermodynamique et qu'il ne présente qu'une seule phase : il est quasi-homogène, sauf au voisinage immédiat de la paroi ; de plus il ne comporte qu'une seule espèce de molécules.

J'associerai à chaque molécule une sphère centrée sur elle, qui la suit dans son mouvement et qui est de dimensions beaucoup plus petites que les dimensions moléculaires ; il y a impossibilité physique pour que deux telles sphères se coupent. Toutes ces sphères ont le même volume que je désignerai par ε .

Je définis alors une nouvelle fonction $F(x, y, z, t)$ qui est égale à $1/\varepsilon$ à l'intérieur des sphères et à 0 à l'extérieur. On a évidemment

$$(171) \quad N = \int_v F(x, y, z, t) dx dy dz;$$

F mérite le nom de densité microscopique dans le fluide ; N est le nombre des molécules.

On pourrait représenter F par une série de Fourier en x, y, z, t ;

je crois préférable de représenter cette fonction par une série de Fourier en t et par une intégrale triple de Fourier en x, y, z , soit :

$$(172) \quad F = \sum_p \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} A_p(l, m, n) \exp [2\pi i (lx + my + nz + pt)] dldmdn$$

en employant la représentation imaginaire des fonctions circulaires. Désignons par T le temps très long pendant lequel on observe la fonction F : p prend toutes les valeurs de la suite $0, \pm 1/T, 2/T, 3/T, \dots$; l, m, n sont des nombres réels quelconques; les A_p sont des fonctions imaginaires de ces derniers paramètres.

Contentons-nous d'étudier la fonction F à un instant donné; on pose

$$(173) \quad B(l, m, n, t) = \sum_p A_p(l, m, n) \exp 2\pi i p t$$

et on a, en omettant de noter la variable t ,

$$(174) \quad F = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} B(l, m, n) \exp 2\pi i (lx + my + nz) dldmdn;$$

on résout par rapport à B , ce qui donne

$$(175) \quad B(l, m, n) = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} F(x, y, z) \exp [-2\pi i (lx + my + nz)] dx dy dz,$$

où, puisque F est nul hors du volume V et en revenant à nos anciennes notations

$$(176) \quad B = \int_V F \exp [-2\pi i (lx + my + nz)] d\omega.$$

J'admets, sans en apporter de preuve, qu'il est légitime de faire tendre ε vers 0; on a alors, en désignant par $x_1 y_1 z_1, x_2 y_2 z_2, \dots$ les coordonnées des centres de chaque molécule à l'instant t ,

$$B(l, m, n) = \sum_1^N \exp [-2\pi i (lx_1 + my_1 + nz_1)],$$

— je passe sur les difficultés de cette manière de faire du point de vue de la mécanique ondulatoire.

Faisons maintenant appel à la statistique et calculons des moyennes. La moyenne de $B(l, m, n)$ est

$$(177) \quad \bar{B}(l, m, n) = N \int \exp [-2\pi i(lx_1 + my_1 + nz_1)] D d\omega_{12} \dots d\chi_{12} \dots_N,$$

c'est-à-dire simplement

$$(178) \quad \bar{B}(l, m, n) = \int \exp [-2\pi i(lx + my + nz)] v d\omega,$$

ce qui manque d'intérêt et est pratiquement nul dans un fluide homogène sauf pour $l = m = n = 0$.

Nous allons calculer maintenant des moyennes quadratiques. Pour simplifier, nous supposons les axes de coordonnées choisis de manière que $m = n = 0$. On a alors, en désignant par B' l'imaginaire conjuguée de B ,

$$(179) \quad \overline{B(l)B'(l)} = \int \sum_1^N \exp [-2\pi i l x_1] \sum_1^N \exp [2\pi i l x_1] D d\omega_{12} \dots d\chi_{12} \dots_N,$$

ce qui vaut aussi.

$$(180) \quad N(N-1) \int \exp [2\pi i l (x_2 - x_1)] D d\omega_{12} \dots d\chi_{12} \dots_N + N \int D d\omega_{12} \dots d\chi_{12} \dots_N,$$

soit finalement à l'aide de la densité simultanée

$$(181) \quad \overline{B(l)B'(l)} = \int v_{12} \exp 2\pi i l (x_2 - x_1) d\omega_{12} + \int v_1 d\omega_1.$$

Considérons deux valeurs différentes de l , désignées respectivement par l et k . On évaluera de même

$$(182) \quad \frac{1}{2} \overline{B(l)B'(k) + B(k)B'(l)} = \frac{1}{2} \int v_{12} [\exp 2\pi i (kx_2 - lx_1) + \exp -2\pi i (kx_2 - lx_1)] d\omega_{12} + \frac{1}{2} \int v_1 [\exp 2\pi i (k-l)x_1 + \exp -2\pi i (k-l)x_1] d\omega_1 = \int v_{12} \cos 2\pi (kx_2 - lx_1) d\omega_{12} + \int v_1 \cos 2\pi (k-l)x_1 d\omega_1$$

Ces intégrales peuvent être calculées de manière intéressante quand les longueurs d'onde $1/l$ et $1/k$ sont grandes devant les

dimensions moléculaires et valent par exemple au moins 100 angströms, soit dit pour fixer les idées. On remplace dans les expressions ci-dessus ν_{12} par $\nu_1\nu_2(a_{12} - 1) + \nu_1\nu_2$ ou, puisque ν est constant, par $\nu^2(a_{12} - 1) + \nu^2$. De manière analogue à (178) on a pratiquement

$$(183) \quad \int \nu^2 \exp 2\pi i l(x_2 - x_1) d\omega_{12} = 0$$

et par suite

$$(184) \quad \overline{B(l)B'(l)} = \int \nu^2(a_{12} - 1) \exp 2\pi i l(x_2 - x_1) d\omega_{12} + N;$$

comme $a_{12} - 1$ est nul dès que $x_1 - x_2$ vaut en gros 10 angströms, on peut confondre l'exponentielle avec 1 et il vient

$$(185) \quad \overline{B(l)B'(l)} = \int \nu^2(a_{12} - 1) d\omega_{12} + N;$$

ce qui s'écrit, grâce à la formule d'Ornstein et Zernike (116),

$$(186) \quad \overline{B(l)B'(l)} = NRT\beta\rho;$$

ce résultat est équivalent à celui de la théorie ancienne; mais on doit retenir qu'il est inexact pour les petites longueurs d'onde: dans ce cas, il faut appliquer (184); ces petites longueurs d'onde embarrassaient beaucoup la théorie ancienne. On trouverait de même

$$(187) \quad \frac{1}{2} \overline{B(l)B'(k) + B(k)B'(l)} = 0;$$

ce résultat est encore valable pour la moyenne

$$(188) \quad \frac{1}{2} \overline{B(l_1, m_1, n_1)B'(l_2, m_2, n_2) + B(l_2, m_2, n_2)B'(l_1, m_1, n_1)}$$

où les $1/l$, $1/m$, $1/n$ sont quelconques, mais où il faut supposer que l_1 et l_2 , m_1 et m_2 , n_1 et n_2 ne sont pas très voisins. Au point de vue des moyennes (188) les ondes se comportent comme harmoniques. On se rappellera que tous ces calculs négligent, ce qui est justifié pour des récipients de forme courante, les anomalies que la paroi produit dans son voisinage.

Les ondes envisagées jusqu'à présent sont des ondes de densité; considérons maintenant des ondes de quantité de mouvement;

nous représenterons par exemple la quantité de mouvement suivant Ox par l'expression analogue à (174)

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} C(l, m, n, t) \exp [2\pi i(lx + my + nz)] dldmdn;$$

on a, en désignant pour le moment par μ la masse d'une molécule,

$$(189) \quad C(l, m, n) = \sum_1^N \mu u_1 \exp [-2\pi i(lx_1 + my_1 + nz_1)]$$

et par suite, par exemple, quels que soient l, m, n ,

$$\overline{C(l, m, n)} = 0$$

$$(190) \quad \overline{C(l, m, n)C'(l, m, n)} = N\mu/2h = \mu RT,$$

on peut distinguer des ondes sinusoïdales longitudinales du type

$$C(l, 0, 0) \exp 2\pi i l x$$

et des ondes transversales du type

$$C(0, m, 0) \exp 2\pi i m y.$$

Les coefficients B et C dépendent du temps. Par exemple

$$(191) \quad \partial B / \partial t = - \sum_1^N 2\pi i(lu_1 + mv_1 + nw_1) \exp [-2\pi i(lx_1 + my_1 + nz_1)];$$

on en déduit

$$(192) \quad \begin{aligned} \overline{\partial B / \partial t} &= 0 & \overline{B \cdot \partial B' / \partial t} &= 0 \\ \overline{\partial B / \partial t \cdot \partial B' / \partial t} &= 4\pi^2(l^2 + m^2 + n^2)NRT / M. \end{aligned}$$

Il est évident que le nombre de moyennes que l'on peut ainsi calculer est indéfini. C'est seulement en vue d'applications particulières que l'on pourra choisir celles qui présentent un intérêt et attribuer s'il y a lieu une vitesse de propagation déterminée aux ondes.

Il résulte suffisamment des lignes précédentes que le point de vue moléculaire et le point de vue ondulatoire ne s'opposent nullement : ils constituent deux manières complémentaires d'envisager les mêmes questions. Passer de l'un à l'autre consiste, à propos de l'analyse mathématique qui est en cause, à faire subir aux fonctions utilisées des transformations par intégrales de Fourier. Dans les chapitres suivants, nous adoptons le point de vue moléculaire : pour traiter de problèmes d'optique, nous serons donc amenés à employer les formules de potentiels retardés plutôt que les équations de Maxwell.

CHAPITRE IV

THÉORIE CINÉTIQUE DE LA CONSTANTE DIÉLECTRIQUE D'UN LIQUIDE MONOATOMIQUE NON POLAIRE THÉORIE DE LA RÉFRACTION

1. Hypothèses moléculaires. — Lorsqu'une onde lumineuse parcourt un gaz ou un liquide, toutes les molécules se polarisent et rayonnent en même temps ; une myriade d'ondes diffusées se superpose à l'onde incidente ; pour parvenir à des formules relatives à la diffusion macroscopique, ce qui est notre objet essentiel, il nous faut d'abord étudier en détail la propagation de ce système d'ondes à l'intérieur du fluide. Nous serons ainsi amenés naturellement à traiter le problème intermédiaire de la réfraction, avec une précision qui paraîtra au premier abord excessive, mais qui est nécessaire pour l'étude ultérieure de la diffusion. Comme il a été dit dans l'introduction, nous nous plaçons ici au point de vue classique ; la théorie ondulatoire de l'action de la lumière sur un fluide n'a pas encore été abordée ; pour l'action sur une molécule isolée le lecteur se reportera au volume [9] du *Handbuch der Radiologie* ; pour des molécules simples et les problèmes que nous avons en vue, les hypothèses classiques sont suffisamment justifiées ; nous adopterons ces hypothèses telles que ; le progrès présenté par l'actuel exposé est ailleurs : il concerne la rigueur des déductions quant au rôle joué par la structure du liquide.

Pour sérier les difficultés, avant d'étudier l'effet d'une onde lumineuse, nous examinerons l'effet d'un champ électrique permanent, ce qui comporte le calcul de la constante diélectrique. Nous devons d'abord considérer l'action d'un tel champ sur une molécule fixe. Un schéma de ce phénomène a été donné par de Mallemann [34] et lui a permis d'importants développements, principalement à propos du pouvoir rotatoire (voir aussi Boy [81]) : on néglige les

phénomènes électroniques et arrête la description des phénomènes au niveau atomique.

Soit un champ électrique permanent défini par le vecteur

$$\mathbf{E}(x, y, z) ;$$

plaçons dans ce champ un atome de manière que son centre soit au point de coordonnées x, y, z ; l'atome acquiert un moment électrique

$$(193) \quad \mathbf{P} = \alpha \mathbf{E}$$

qui ne dépend que du champ au point x, y, z , qui ne dépend pas de la variation de ce champ dans le voisinage, qui ne dépend donc pas en particulier des dérivées $\partial \mathbf{E} / \partial x$, $\partial \mathbf{E} / \partial y$, $\partial \mathbf{E} / \partial z$. L'atome est supposé non polaire, c'est-à-dire qu'il ne présente aucun moment électrique en l'absence de champ extérieur ; il est isotrope, c'est-à-dire qu'il ne comporte vis-à-vis de l'action du champ aucune direction privilégiée. Cette dernière hypothèse n'est d'ailleurs jamais rigoureusement satisfaite, comme le montre l'étude de la dépolarisation de la lumière diffusée par un gaz monoatomique [35] et, au point de vue théorique, les calculs quantiques relatifs à la dispersion (voir Placzek [9], en particulier p. 258).

Une fois polarisé, l'atome crée un champ électrique qui se superpose au champ initial ; pour le calculer on suppose le moment électrique localisé au centre de l'atome. Désignons maintenant par x_1, y_1, z_1 les coordonnées du point M_1 , par x_2, y_2, z_2 les coordonnées du point M_2 où l'on cherche ce champ, par r la distance de ces deux points, par P_x, P_y, P_z les composantes du moment, $\mathbf{S}$ est le signe somme de Lamé ; la composante suivant l'axe Ox du champ cherché est

$$(194) \quad 3r^{-5}(x_2 - x_1)\mathbf{S}(x_2 - x_1)P_x - r^{-3}P_x ;$$

on remarquera que le même moment placé au point M_2 produit au point M_1 un champ égal au précédent. D'autres notations seront encore utiles. Désignons par $\mathbf{u}_{12}$, ou plus brièvement par $\mathbf{u}$, le vecteur unitaire dirigé suivant $M_1 M_2$. Les trois expressions (194) sont résumées dans l'expression vectorielle

$$(195) \quad r^{-3}[3\mathbf{u}(\mathbf{u} \times \mathbf{P}) - \mathbf{P}] \quad (*),$$

(*) Le signe $\times$ désigne le produit scalaire de deux vecteurs. Les vecteurs sont représentés en principe avec des caractères gras.

qui peut s'écrire aussi

$$(195 \text{ bis}) \quad r^{-3}(2\mathbf{P}_u - \mathbf{P}_v)$$

en désignant par $\mathbf{P}_u$ la composante de $\mathbf{P}$ suivant u et par $\mathbf{P}_v$ la composante normale. Une notation encore plus concise est utile : on passe du vecteur moment au vecteur champ par une transformation linéaire, dont les coefficients ne dépendent que des points M_1 et M_2 , qu'il est commode de noter symboliquement

$$\mathbf{T}_{21};$$

le champ, résultat de la transformation, se note alors

$$(196) \quad \mathbf{T}_{21}\mathbf{P}.$$

Plaçons maintenant dans le champ électrique permanent une molécule rigide indéformable et immobile comportant K atomes non ionisés de centres respectifs $M_1, M_2, \dots, M_K$, de polarisibilités $\alpha_1, \dots, \alpha_K$; chacun d'eux est placé dans un champ électrique qui résulte du champ initial et du champ dû aux $K - 1$ autres atomes ; ainsi le premier atome prend un moment

$$(197) \quad \mathbf{P}_1 = \alpha_1(\mathbf{E}_1 + \sum_2^K \mathbf{T}_{1j}\mathbf{P}_j);$$

il y a K équations identiques, une par atome. On les résout par approximations successives : on considère les α comme des infiniments petits, on pose en première approximation

$$(198) \quad \mathbf{P}_1 = \alpha_1\mathbf{E}_1$$

et on arrive à exprimer les $\mathbf{P}$ en fonction du champ imposé et de la position des différents atomes. En particulier, dans un champ uniforme, la molécule prend un moment électrique

$$(199) \quad \Sigma \mathbf{P}_j = \mathbf{A}\mathbf{E}$$

qui est lié au champ extérieur par une transformation linéaire symbolisée par $\mathbf{A}$, qui dépend de l'orientation de la molécule et de sa structure.

Plaçons enfin dans le champ électrique permanent un grand nombre N de molécules ; pour en faire un fluide réel nous devons supposer que ces molécules se meuvent, tournent et vibrent ; nous pouvons admettre que les mouvements de translation sont assez lents pour ne rien modifier aux calculs de polarisation ; quant aux mouvements de rotation et de vibration, ils sont au contraire assez rapides pour produire des phénomènes d'un ordre tout autre que

celui qui nous intéresse ; ces phénomènes constitueraient une manière d'effet Raman dans l'infrarouge, inobservable pour bien des raisons.

En principe le moment électrique de chaque molécule et de chaque atome se déduira d'un système d'équations analogue à (197) qui fera intervenir chaque atome du liquide. C'est ce qui n'a pas été fait dans les nombreux travaux théoriques sur la question qui se sont souciés de la structure moléculaire des fluides — cette critique s'applique aussi bien à l'électrostatique des liquides qu'à leur théorie optique —. On a cru pouvoir traiter chaque molécule d'un liquide comme si elle était placée dans un champ uniforme et comme si les charges électriques qui résultent de sa polarisation étaient localisées au voisinage de son centre de gravité. Ce sont là des simplifications qui sont valables dans un gaz peu comprimé, et, à la rigueur, comme nous l'admettons, dans un liquide monoatomique, mais qu'il est excessif d'appliquer à un liquide pourtant simple comme le sulfure de carbone ou l'azote. Le calcul de l'anisotropie des molécules, d'après les formules actuelles et d'après les données sur la biréfringence magnétique ou électrique ou la dépolarisation de la lumière diffusée relatives aux liquides, appelle un certain scepticisme. On sait d'ailleurs que le sulfure de carbone vérifie mal les formules proposées pour la biréfringence magnétique (Goldet [36]) et que l'anisotropie calculée d'après la dépolarisation augmente beaucoup avec la température, ce qui est contraire à sa définition (Ramachandra Rao [37], Raman et Krishnan [38], Cabannes [2] p. 255).

Je me limiterai maintenant aux liquides monoatomiques ; il ne sera pas impossible de généraliser ensuite les résultats pour des liquides à molécules plus complexes : il faudra en même temps développer pour ce cas les problèmes posés dans le premier chapitre ; mais pourra-t-on se contenter de la statistique classique ?

2. Calcul de la constante diélectrique. — Numérotions les molécules du fluide de 1 à N ; elles sont toutes identiques, constituées chacune d'un seul atome, ont la même polarisabilité α . Dans un champ électrique imposé $\mathbf{E}$ les polarisations $\mathbf{P}_1, \mathbf{P}_2, \dots, \mathbf{P}_N$ sont données par un système de N équations dont la première est

$$(200) \quad \mathbf{P}_1 = \alpha(\mathbf{E}_1 + \sum_2^N \mathbf{T}_{1j} \mathbf{P}_j).$$

Reiche a indiqué dès 1915 dans deux mémoires [39] la méthode à suivre pour utiliser ces équations, mais cet auteur, arrêté par les difficultés d'ordre mathématique, en a limité l'application aux gaz peu denses. De Mallemann [40] semble avoir aussi entrepris des calculs du même genre, pas très rigoureux. Nous ferons mieux ici, en grande partie grâce à des notations plus faciles à lire, aussi parce que les équations intégrales qu'il faut résoudre sont devenues d'un traitement plus familier, enfin grâce à la concision que l'emploi des densités simultanées apporte au calcul des moyennes.

L'équation (200) se résout par rapport aux $\mathbf{P}$ par approximations successives. On considère α comme un infiniment petit ; on pose donc en première approximation

$$(201) \quad \mathbf{P}_1 = \alpha \mathbf{E}_1 ;$$

désignons par $\mathbf{P}_1^k$ l'approximation d'ordre k ; on a

$$(202) \quad \mathbf{P}_1^{k+1} = \alpha(\mathbf{E}_1 + \Sigma \mathbf{T}_{12} \mathbf{P}_2^k) ;$$

nous aurons à envisager dans le calcul des produits d'opérateurs tels que

$$\mathbf{T}_{12} \cdot \mathbf{T}_{23} \quad \mathbf{T}_{12} \cdot \mathbf{T}_{21}$$

que nous noterons pour abréger

$$\mathbf{T}_{123} \quad \mathbf{T}_{121} ;$$

ces opérateurs ne dépendent, le premier, que des points M_1, M_2, M_3 ; le second que des points M_1 et M_2 . On a ainsi pour solution une série entière en α :

$$(203) \quad \left\{ \begin{aligned} \mathbf{P}_1 = & \alpha \mathbf{E}_1 + \alpha^2 \Sigma \mathbf{T}_{1j} \mathbf{E}_j + \alpha^3 (\Sigma \mathbf{T}_{1j1} \mathbf{E}_1 + \Sigma \Sigma \mathbf{T}_{1jk} \mathbf{E}_k) + \alpha^4 [\Sigma \mathbf{T}_{1j1j} \mathbf{E}_j \\ & + \Sigma \Sigma (\mathbf{T}_{1j1k} \mathbf{E}_k + \mathbf{T}_{1jk1} \mathbf{E}_1 + \mathbf{T}_{1jkl} \mathbf{E}_l) + \Sigma \Sigma \Sigma \mathbf{T}_{1jkl} \mathbf{E}_l] + \dots ; \end{aligned} \right.$$

les indices J, K, L peuvent prendre toutes les valeurs possibles sauf 1, de plus ils sont toujours distincts ; il en résulte que les sommes simples comportent $N - 1$ termes, les sommes doubles $(N - 1)(N - 2)$, les sommes triples $(N - 1)(N - 2)(N - 3)$. Nous allons maintenant déduire de cette égalité la valeur moyenne de $\mathbf{P}_1$, soit $\mathbf{P}_1$, lorsque les molécules prennent toutes les positions possibles, sauf la molécule 1 qui reste fixe ; il suffit pour cela de multiplier membre à membre par le coefficient de probabilité puis par $N d\omega_{23} \dots d\mathbf{n} dX_{12} \dots d\mathbf{n}$ et d'intégrer pour toutes les valeurs possibles des coordonnées et des vitesses ; tous les termes réunis sous

un même signe Σ ont la même valeur moyenne qui s'écrit aisément à l'aide des densités simultanées $\nu_1, \nu_{12}, \nu_{123}, \dots$. Il vient ainsi :

$$(204) \quad \left\{ \begin{aligned} \nu_1 P_1 &= \alpha \nu_1 E_1 + \alpha^2 \int \nu_{12} T_{12} E_2 d\omega_2 + \alpha^3 \left(\int \nu_{12} T_{121} E_1 d\omega_2 \right. \\ &\quad \left. + \int \nu_{123} T_{123} E_3 d\omega_{23} \right) + \alpha^4 \left[\int \nu_{12} T_{1212} E_2 d\omega_2 + \int \nu_{123} (T_{1213} E_3 \right. \\ &\quad \left. + T_{1231} E_1 + T_{1232} E_2) d\omega_{23} + \int \nu_{1234} T_{1234} E_4 d\omega_{234} \right] + \dots; \end{aligned} \right.$$

les intégrations sont étendues à tout le fluide. On remarquera que toutes les intégrales sont finies quoique T_{12} soit infini pour $r = 0$ parce que les densités $\nu_{12}, \nu_{123}, \nu_{1234}$ sont nulles dès que l'une au moins des distances $r_{12}, r_{13}, \dots$, devient inférieure au diamètre moléculaire. Nous avons P en fonction de E ; il est beaucoup plus avantageux d'avoir la disposition inverse; pour exprimer E en fonction de P il faut résoudre (204) par approximations successives, en posant en première approximation

$$E_1 = P_1 / \alpha.$$

Il vient, en ordonnant les termes,

$$(205) \quad \left\{ \begin{aligned} \nu_1 \alpha E_1 &= \nu_1 P_1 - \alpha \int \nu_{12} T_{12} P_2 d\omega_2 - \alpha^2 \left[\int \nu_{12} T_{121} P_1 d\omega_1 + \int (\nu_{123} \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{\nu_2} \nu_{12} \nu_{23}) T_{123} P_3 d\omega_{23} \right] - \alpha^3 \left\{ \int \nu_{12} T_{1212} P_2 d\omega_2 + \int [\nu_{123} T_{1231} P_1 \right. \\ &\quad \left. + (\nu_{123} - \frac{1}{\nu_1} \nu_{12} \nu_{13}) T_{1213} P_3 + (\nu_{123} - \frac{1}{\nu_2} \nu_{12} \nu_{23}) T_{1232} P_2] d\omega_{23} + \int (\nu_{1234} \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{\nu_2} \nu_{12} \nu_{234} - \frac{1}{\nu_3} \nu_{123} \nu_{34} + \frac{1}{\nu_2 \nu_3} \nu_{12} \nu_{23} \nu_{34}) T_{1234} P_4 d\omega_{234} \right\} - \dots \end{aligned} \right.$$

Considérons maintenant un milieu continu fictif où la polarisation par unité de volume serait

$$\nu_1 P_1;$$

dans ce milieu le champ électrique E est la somme du champ imposé E et du champ dû à la polarisation, soit au point M_1

$$(206) \quad \int \nu_2 T_{12} P_2 d\omega_2;$$

comme on le remarque dans la théorie élémentaire des milieux polarisés, le volume où a lieu l'intégration doit être soigneusement précisé : c'est tout le volume du fluide duquel on a retranché une

alvéole infiniment petite centrée sur le point M_1 ; la valeur de l'intégrale dépend de la forme de l'alvéole et il faut choisir une alvéole cylindrique allongée dont les génératrices soient parallèles au vecteur P_1 . Nous désignerons cette intégrale par

$$\int_c \nu_2 \mathbf{T}_{12} \mathbf{P}_2 d\omega_2 ;$$

le champ moyen est donc

$$(207) \quad \mathbf{E}_1 = \mathbf{E}_1 + \int_c \nu_2 \mathbf{T}_{12} \mathbf{P}_2 d\omega_2$$

et, toujours d'après les propriétés des milieux polarisés, il vérifie les relations

$$(208) \quad \text{rot } \mathbf{E}_1 = 0 \quad \text{div}(\mathbf{E}_1 + 4\pi\nu_1 \mathbf{P}_1) = 0 ;$$

le champ $\mathbf{E}$ est donc identique au champ de la théorie élémentaire. Il est avantageux de considérer une intégrale analogue à (206) pour laquelle l'alvéole, au lieu d'être cylindrique, soit sphérique, et naturellement toujours très petite ; je désigne cette intégrale par

$$(209) \quad \int_s \nu_2 \mathbf{T}_{12} \mathbf{P}_2 d\omega_2.$$

Le champ défini par cette intégrale est lié au champ défini par (206) à l'aide de la relation classique

$$(210) \quad \int_s \nu_2 \mathbf{T}_{12} \mathbf{P}_2 d\omega_2 = \int_c \nu_2 \mathbf{T}_{12} \mathbf{P}_2 d\omega_2 + \frac{4}{3} \pi \nu_1 \mathbf{P}_1,$$

qui nous permet de faire apparaître dans (205) le champ moyen $\mathbf{E}$ au lieu du champ imposé $\mathbf{E}$, en s'aidant encore de l'identité

$$\int \nu_{12} \mathbf{T}_{12} \mathbf{P}_2 d\omega_2 = \int_s \nu_{12} \mathbf{T}_{12} \mathbf{P}_2 d\omega_2,$$

puisqu'il importe peu ici qu'il y ait alvéole ou non. Il vient donc

$$(211) \quad \left\{ \begin{array}{l} \nu_1^2 \mathbf{E}_1 = \nu_1 \mathbf{P}_1 - \frac{4}{3} \pi \alpha \nu_1^2 \mathbf{P}_1 - \alpha \int_s (\nu_{12} - \nu_1 \nu_2) \mathbf{T}_{12} \mathbf{P}_2 d\omega_2 \\ - \alpha^2 \left[\int \nu_{12} \mathbf{T}_{121} \mathbf{P}_1 d\omega_1 + \int (\nu_{123} - \frac{1}{\nu_2} \nu_{12} \nu_{23}) \mathbf{T}_{123} \mathbf{P}_3 d\omega_{23} \right] \\ - \alpha^3 \left\{ \int \nu_{12} \mathbf{T}_{1212} \mathbf{P}_2 d\omega_2 + \dots \right\} - \dots \end{array} \right.$$

Nous avons vu [équation (67)] que ν_{12} peut se représenter par une série entière en $1/N$, il en est de même des autres densités simul-

tanées ; ici les termes en $1/N$ sont à négliger, il faut limiter chaque série au premier terme. Il en résulte que

$$\nu_{12} - \nu_1 \nu_2$$

s'annule dès que la distance r_{12} est grande, devant les dimensions moléculaires. La première intégrale du second membre, étendue en principe à tout le fluide, sauf l'alvéole sphérique centrée sur M_1 , est en réalité limitée à une zone de quelques angströms de diamètre centrée sur M_1 ; je vais montrer qu'il en est de même de toutes les intégrales du second membre, c'est-à-dire que l'équation (211) ne fait intervenir les propriétés du milieu polarisé que dans le voisinage immédiat du point M_1 ; c'est ce qui fait la supériorité de cette équation sur (204) ou (205).

Considérons

$$(212) \quad \int \nu_{12} \mathbf{T}_{121} \mathbf{P}_1 d\omega_2 ;$$

d'après (195 *bis*), on a

$$\mathbf{T}_{121} \mathbf{P} = r^{-6} (4\mathbf{P}_u + \mathbf{P}),$$

l'intégrale envisagée est limitée pratiquement à une petite zone entourant M_1 , cette fois-ci parce que le facteur r^{-6} diminue rapidement quand M_2 s'écarte de M_1 . Considérons maintenant

$$(213) \quad \int (\nu_{123} - \frac{1}{\nu_2} \nu_{12} \nu_{23}) \mathbf{T}_{123} \mathbf{P}_3 d\omega_{23} ;$$

si M_2 et M_3 s'écartent en même temps de M_1 , la parenthèse est nulle ; si M_3 s'écarte seul, il en est de même ; si M_2 s'écarte seul, la parenthèse vaut

$$(214) \quad \nu_2 \nu_{13} - \nu_1 \nu_2 \nu_3,$$

elle n'est pas nulle, mais en même temps $\mathbf{T}_{123}$ diminue à peu près comme r_{12}^{-6} , si bien qu'ici encore le domaine d'intégration est pratiquement restreint à une zone très petite. On arriverait, plus ou moins facilement, au même résultat pour les intégrales suivantes.

En définitive les équations (211) et (208) contiennent toute la théorie moléculaire des fluides polarisables ; cette théorie concerne seulement les phénomènes proportionnels au champ imposé et laisse de côté des phénomènes comme l'électrostriction ; les équations sont valables que le fluide soit ou non en équilibre thermo-

dynamique, elles s'appliquent aussi bien à un fluide homogène qu'à un fluide aussi hétérogène qu'on voudra.

Imaginons en particulier que le fluide soit homogène au voisinage du point M_1 ; ν est alors constant, les densités simultanées ne dépendent plus que des positions relatives des points $M_1, M_2, M_3, \dots$ nous supposons aussi le fluide isotrope dans la même région, il s'agit par exemple d'un fluide ordinaire, peu compressible, en équilibre dans le champ de pesanteur, nous supposons enfin que dans cette région le champ de vecteurs défini par $\mathbf{P}$ est uniforme, il en est de même du champ défini par $\mathbf{E}$ et (211) devient une simple relation de proportionnalité

$$(215) \quad \nu \alpha \mathbf{E} = \left\{ \nu - \frac{4}{3} \pi \alpha \nu^2 - \alpha \int_s (\nu_{12} - \nu_1 \nu_2) \mathbf{T}_{12} d\omega_2 - \dots \right\} \mathbf{P}.$$

Les opérateurs deviennent après intégration de simples scalaires ; il est facile de vérifier que

$$(216) \quad \int (\nu_{12} - \nu_1 \nu_2) \mathbf{T}_{12} d\omega_2 = 0$$

$$(217) \quad \int \nu_{12} \mathbf{T}_{121} d\omega_2 = 8\pi \int_0^\infty \nu_{12} r^{-4} dr$$

$$(218) \quad \left\{ \begin{aligned} \int (\nu_{123} - \frac{1}{\nu} \nu_{12} \nu_{23}) \mathbf{T}_{123} d\omega_{23} &= \int (\nu_{123} \\ &- \frac{1}{\nu} \nu_{12} \nu_{23}) r^{-3} r'^{-3} (3 \cos^2 \theta - 1) d\omega_{23}; \end{aligned} \right.$$

(216) est nul à cause de l'isotropie ; r représente la distance $M_1 M_2$, r' représente la distance $M_2 M_3$, θ est l'angle de ces deux segments.

La constante diélectrique ϵ est définie par

$$(219) \quad 4\pi \nu \mathbf{P} = (\epsilon - 1) \mathbf{E};$$

elle est donc donnée en fonction de la structure moléculaire du fluide par l'équation

$$(220) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{4\pi \alpha \nu^2}{\epsilon - 1} &= \nu - \frac{4}{3} \pi \alpha \nu^2 - 8\pi \alpha^2 \int_0^\infty \nu_{12} r^{-4} dr - \alpha^2 \int (\nu_{123} \\ &- \frac{1}{\nu} \nu_{12} \nu_{23}) r^{-3} r'^{-3} (3 \cos^2 \theta - 1) d\omega_{23}; \end{aligned} \right.$$

je discuterai ce résultat en même temps que le résultat équivalent qui sera obtenu en optique.

3. La polarisation d'une molécule soumise à une onde lumineuse.

— Nous laissons encore de côté ici toute molécule de structure compliquée. La molécule que nous considérons comporte au point de vue optique un électron de charge e qui gravite au voisinage d'un centre fixe de charge $-e$. Nous ferons appel pour étudier l'action de l'onde lumineuse sur cette molécule uniquement à l'électromagnétisme classique; nous pouvons négliger la mécanique ondulatoire parce que nous n'avons pas besoin d'une image exacte des vibrations intramoléculaires : nous ne nous occupons pas des phénomènes d'émission, d'absorption, de changement de fréquence par diffusion.

Rappelons tout d'abord les lois du rayonnement d'un électron ; un électron se trouve à l'instant t au point M , il a une vitesse $\mathbf{v}$, une accélération γ ; on calcule le champ électrique $\mathbf{E}$ en un point M_1 ; la distance $r_0 = MM_1$ est grande devant le rayon de l'électron ; $\mathbf{u}_0$ est le vecteur unitaire dirigé suivant MM_1 , ; a est l'inverse de la vitesse de la lumière dans le vide ; le champ est donné à l'instant $t + ar_0$ par la formule

$$(221) \quad \mathbf{E}/e = r_0^{-2}\mathbf{u}_0 + ar_0^{-2}[3\mathbf{u}_0(\mathbf{u}_0 \times \mathbf{v}) - \mathbf{v}] + a^2r_0^{-1}[\mathbf{u}_0(\mathbf{u}_0 \times \gamma) - \gamma]$$

qui néglige la relativité.

L'électron gravite au voisinage du centre fixe M_2 de la molécule à laquelle il appartient ; posons

$$\mathbf{P} = e\overrightarrow{M_2M},$$

on a

$$d\mathbf{P}/dt = e\mathbf{v} \quad d^2\mathbf{P}/dt^2 = e\gamma;$$

considérons que M_2M est infiniment petit devant M_1M_2 si nous prenons le point M_1 hors de la molécule et si nous admettons, ce qui est arbitraire, que M_2M est petit devant le diamètre moléculaire; nous négligerons donc dans (221) les termes de degré supérieur à 1 vis-à-vis de M_2M et de ses dérivées. Posons

$$r = M_1M_2 \quad \mathbf{u} = \overrightarrow{M_2M_1}/r;$$

à l'approximation indiquée on a

$$r_0 = r - \mathbf{u} \times \mathbf{P}/e \\ \mathbf{u}_0 = \mathbf{u}(1 + \mathbf{u} \times \mathbf{P}/er) - \mathbf{P}/er$$

et

$$(222) \quad \mathbf{E} = eur^{-2} + r^{-3}[3\mathbf{u}(\mathbf{u} \times \mathbf{P}) - \mathbf{P}] + ar^{-2}[3\mathbf{u}(\mathbf{u} \times d\mathbf{P}/dt) - d\mathbf{P}/dt] + a^2r^{-1}[\mathbf{u}(\mathbf{u} \times d^2\mathbf{P}/dt^2) - d^2\mathbf{P}/dt^2];$$

ce champ est calculé à l'instant $t + ar_0$, mais avec l'approximation adoptée, il a exactement la même expression pour l'instant $t + ar$. Il suffit d'en retrancher le champ électrostatique

$$- e\mathbf{u}r^{-2}$$

dû au centre de la molécule pour obtenir le champ électrique résultant produit par celle-ci.

Pour les applications, nous devons considérer $\mathbf{P}$ comme une fonction périodique simple du temps. Nous désignerons sa pulsation par p/a ; $p/2\pi$ est alors le nombre d'ondes par cm du rayonnement dans le vide. Adoptons pour représenter les fonctions périodiques simples la notation par imaginaires; $\mathbf{P}$ est de la forme

$$\mathbf{P}_0 \exp(ipt/a)$$

où $\mathbf{P}_0$ est un vecteur à composantes imaginaires en général. On a alors

$$\begin{aligned} a d\mathbf{P}/dt &= i p \mathbf{P} \\ a^2 d^2 \mathbf{P}/dt^2 &= - p^2 \mathbf{P}; \end{aligned}$$

d'autre part, la valeur de $\mathbf{P}$ à l'instant $t - ar$ se déduit de sa valeur à l'instant t par la relation

$$\mathbf{P}(t - ar) = \mathbf{P}(t) \exp(-ipr).$$

Le champ électrique résultant dû à la molécule, toujours calculé au point M_1 , mais maintenant à l'instant t , a donc pour expression

$$\begin{aligned} (223) \quad \mathbf{E} &= r^{-3}(1 + ipr - p^2 r^2) \exp(-ipr)[3\mathbf{u}(\mathbf{u} \times \mathbf{P}) - \mathbf{P}] \\ &\quad + 2p^2 r^{-1} \exp(-ipr)\mathbf{u}(\mathbf{u} \times \mathbf{P}); \end{aligned}$$

ce résultat présente l'intérêt de pouvoir se mettre sous une forme opératorielle analogue à celle adoptée en (196) pour l'électrostatique; (223) peut s'écrire

$$(224) \quad \mathbf{E} = \mathbf{R}_{21} \mathbf{P};$$

$\mathbf{R}_{21}$ est le symbole d'une transformation linéaire à coefficients imaginaires, qui ne dépend que des coordonnées de M_1 et de M_2 et du paramètre n et qui fait correspondre le vecteur $\mathbf{E}$ au vecteur $\mathbf{P}$.

Examinons maintenant comment le moment électrique $\mathbf{P}$ de la molécule est lié au champ électrique dans lequel elle se trouve placée. On admet que l'électron vibre en l'absence d'actions extérieures avec une fréquence propre que nous désignerons par $p_0/2\pi a$. On admet que l'on peut confondre le champ électrique imposé qui agit sur l'électron localisé au point M avec sa valeur au même ins-

tant au point M_2 , ce qui revient à admettre que la longueur d'onde du rayonnement incident est grande devant les dimensions moléculaires. Dans ce qui suit le champ électrique de l'onde incidente au point M_2 est désigné par $\mathbf{E}$.

Le moment électrique $\mathbf{P}$ de la molécule est lié à ce champ par l'équation différentielle

$$(225) \quad \mu d^2 \mathbf{P} / dt^2 + \mu a^{-2} p_0^2 \mathbf{P} - \frac{2}{3} e^2 a^3 d^3 \mathbf{P} / dt^3 = e^2 \mathbf{E},$$

où μ est la masse de l'électron où le second terme représente la force élastique qui retient l'électron au voisinage du centre de la molécule et où le troisième terme représente la force amortissante due au rayonnement émis suivant la théorie classique. Supposons que $\mathbf{E}$ corresponde à une radiation monochromatique de pulsation pa ; le mouvement de l'électron résulte de la superposition de vibrations propres, de pulsation $p_0 a$ et de vibrations forcées de pulsation pa . Nous devons considérer que les premières sont éteintes par l'amortissement ; seules subsistent les secondes, ce qui donne

$$(226) \quad \mathbf{P} = e^2 a^2 \mathbf{E} / [\mu(p_0^2 - p^2) + \frac{2}{3} i e^2 a^2 p^3]$$

en adoptant les notations imaginaires.

Nous supposons encore que p et p_0 sont très différents, autrement dit la radiation incidente a une fréquence très différente de la fréquence d'absorption de la molécule, l'amortissement des vibrations est donc très faible. Comme cet amortissement est représenté dans (226) par le terme imaginaire pur, nous pouvons considérer celui-ci comme très petit devant le précédent, et écrire

$$(227) \quad \mathbf{P} = \left\{ e^2 a^2 / \mu(p_0^2 - p^2) - \frac{2}{3} i p^3 [e^2 a^2 / \mu(p_0^2 - p^2)]^2 \right\} \mathbf{E}.$$

Posons

$$(228) \quad \alpha_0 = e^2 a^2 / \mu(p_0^2 - p^2) ;$$

nous devons admettre que p_0 , qui donne la seule fréquence de vibration propre de notre molécule, correspond à des radiations ultraviolettes ; comme, au point de vue expérimental, la seule lumière incidente intéressante est visible, α_0 est positif.

Le moment est d'après (227)

$$(229) \quad \mathbf{P} = \alpha_0 \left(1 - \frac{2}{3} i \alpha_0 p^3 \right) \mathbf{E}$$

ou, comme en électrostatique,

$$(230) \quad \mathbf{P} = \alpha \mathbf{E},$$

mais ici α est un paramètre imaginaire, donné par

$$(231) \quad \alpha = \alpha_0 \left(1 - \frac{2}{3} i \alpha_0 p^2\right).$$

4. Calcul de l'indice de réfraction. — Les calculs du présent paragraphe ressemblent beaucoup à ceux du paragraphe 2, aussi ne seront-ils que résumés.

Considérons N molécules fixes, identiques à la molécule isolée que nous venons d'étudier, soumises à l'action d'une onde lumineuse monochromatique dont le champ électrique est le vecteur

$$\mathbf{E}(x, y, z, t);$$

chaque molécule acquiert un moment électrique de même fréquence que l'onde lumineuse ; les différents moments sont liés par un système de N équations dont la première peut s'écrire, pour l'instant t .

$$(232) \quad \mathbf{P}_1 = \alpha (\mathbf{E}_1 + \sum_2^N \mathbf{R}_{1j} \mathbf{P}_j).$$

Supposons maintenant que les N molécules appartiennent à un fluide ; elles sont animées de mouvements plus ou moins complexes. Comme nous nous occupons seulement de molécules monoatomiques, ces mouvements sont uniquement des mouvements de translation, à l'exclusion de mouvements de rotation.

De ces mouvements résultent deux complications : 1° un léger étalement de la fréquence de l'onde incidente, qui se réduirait à l'effet Doppler et Fizeau si le mouvement des molécules était à peu près uniforme. Ce changement de fréquence a été mis en évidence expérimentalement dans l'étude de la structure fine de la raie Rayleigh de diffusion des liquides : voir à ce sujet L. Brillouin [18]. Je néglige ici ce phénomène ; 2° une différence entre la position occupée à l'instant t par une molécule et sa position à l'instant $t - ar$; (232) n'est alors plus valable en toute rigueur pour le calcul des interactions moléculaires. Mais il faut remarquer que l'espace parcouru par une molécule pendant l'intervalle de temps ar n'est appréciable, c'est-à-dire d'un ordre de grandeur comparable à la longueur d'onde de la lumière incidente, dans un gaz ordinaire

que si la distance r dépasse 1 cm, dans un liquide ordinaire que si elle dépasse 1 m. Vu d'une distance de 1 cm ou de 1 m. un tel milieu apparaît comme continu, les molécules se succèdent les unes aux autres à la même place ; si nous commettons une erreur en appliquant (232) aux fluides, cette erreur porte non pas sur le calcul des moments, mais sur le numérotage des termes de l'équation qui correspondent aux grandes distances, ce qui est évidemment sans importance. Nous supposons bien entendu désormais que le fluide est en équilibre thermodynamique.

Ceci dit, le calcul des moments dans un fluide s'effectue comme en électrostatique : il suffit de remplacer l'opérateur $\mathbf{T}_{12}$ par l'opérateur $\mathbf{R}_{12}$. On a ainsi :

$$(233) \quad \mathbf{P}_1 = \alpha \mathbf{E}_1 + \alpha^2 \Sigma \mathbf{R}_{1j} \mathbf{E}_j + \alpha^3 (\Sigma \mathbf{R}_{1j1} \mathbf{E}_1 + \Sigma \mathbf{R}_{1j\mathbf{x}} \mathbf{E}_{\mathbf{x}}) + \dots;$$

le moment moyen est donné par

$$(234) \quad \nu_1 \mathbf{P}_1 = \alpha \nu_1 \mathbf{E}_1 + \alpha^2 \int \nu_{12} \mathbf{R}_{12} \mathbf{E}_2 d\omega_2 + \dots;$$

le champ $\mathbf{E}$ s'exprime en fonction du moment moyen par

$$(235) \quad \nu_1 \alpha \mathbf{E}_1 = \nu_1 \mathbf{P}_1 - \alpha \int \nu_{12} \mathbf{R}_{12} \mathbf{P}_2 d\omega_2 - \dots.$$

On définit le champ électrique moyen

$$(236) \quad \mathbf{E}_1 = \mathbf{E}_1 + \int_C \nu_2 \mathbf{R}_{12} \mathbf{P}_2 d\omega_2;$$

l'intégrale est étendue à tout le fluide, exception faite d'une alvéole extrêmement petite, cylindrique, de génératrices parallèles au vecteur $\mathbf{P}_1$ et centrée sur M_1 . Ce champ moyen vérifie les relations

$$(237) \quad \Delta(\mathbf{E}_1 - \mathbf{E}_1) - \text{grad div}(\mathbf{E}_1 - \mathbf{E}_1) = a^2 \frac{\partial^2}{\partial t^2} (\mathbf{E}_1 - \mathbf{E}_1 + 4\pi \nu_1 \mathbf{P}_1)$$

ou

$$\Delta(\mathbf{E}_1 - \mathbf{E}_1) - \text{grad div}(\mathbf{E}_1 - \mathbf{E}_1) = -p^2 a^2 (\mathbf{E}_1 - \mathbf{E}_1 + 4\pi \nu_1 \mathbf{P}_1)$$

et

$$(238) \quad \text{div}(\mathbf{E}_1 - \mathbf{E}_1 + 4\pi \nu_1 \mathbf{P}_1) = 0;$$

le champ $\mathbf{E}$ vérifie d'ailleurs

$$\Delta \mathbf{E} = -p^2 a^2 \mathbf{E} \quad \text{div} \mathbf{E} = 0$$

hors la région occupée par la source de lumière. Il est alors possible de supprimer $\mathbf{E}$ des équations (237) et (238) qui prennent l'aspect

classique. Je crois qu'il est avantageux au point de vue pédagogique de considérer ces équations sous leur forme générale, contrairement à l'usage.

Il est utile de considérer aussi le champ électrique défini par

$$(239) \quad \mathbf{F}_1 = \int_S \nu_2 \mathbf{R}_{12} \mathbf{P}_2 d\omega_2 ;$$

ici l'intégration est limitée à tout le fluide, duquel on a retranché une très petite alvéole sphérique centrée sur M_1 . On a l'identité

$$(240) \quad \int_S \nu_2 \mathbf{R}_{12} \mathbf{P}_2 d\omega_2 = \int_C \nu_2 \mathbf{R}_{12} \mathbf{P}_2 d\omega_2 + \frac{4}{3} \pi \nu_1 \mathbf{P}_1.$$

On a donc, d'après (235),

$$(241) \quad \begin{aligned} \nu_1 \alpha \mathbf{E}_1 = & \nu_1 \mathbf{P}_1 - \frac{4}{3} \pi \alpha \nu_1 \mathbf{P}_1 - \alpha \int_S (\nu_{12} - \nu_1 \nu_2) \mathbf{R}_{12} \mathbf{P}_2 d\omega_2 \\ & - \alpha^2 \left[\int \nu_{12} \mathbf{R}_{121} \mathbf{P}_1 d\omega_1 + \int (\nu_{123} - \frac{1}{\nu_2} \nu_{12} \nu_{23}) \mathbf{R}_{123} \mathbf{P}_3 d\omega_{23} \right] - \dots \end{aligned}$$

Nous avons déjà rencontré une relation analogue en électrostatique, où l'opérateur $\mathbf{T}$ tenait la place de l'opérateur $\mathbf{R}$. La relation de l'électrostatique ne faisait intervenir les propriétés du fluide et du champ électrique que dans le voisinage immédiat du point M_1 . Il en est de même en optique : la relation (241) ne fait intervenir les propriétés du fluide et de l'onde lumineuse qu'au voisinage du point M_1 . Cette particularité était due en électrostatique d'une part à la nature des facteurs tels que $\nu_{12} - \nu_1 \nu_2$, d'autre part à la rapide diminution de l'opérateur électrostatique avec la distance. A propos des phénomènes lumineux la même particularité est à attribuer d'une part encore à la présence de facteurs du genre $\nu_{12} - \nu_1 \nu_2$, d'autre part à l'existence dans l'opérateur $\mathbf{R}$, qui diminue moins vite avec la distance que l'opérateur $\mathbf{T}$, du facteur exponentiel.

Remarquons d'abord qu'aux petites distances nettement inférieures à la longueur d'onde l'opérateur $\mathbf{R}$ peut être mis sous une forme maniable ; pr est alors petit ; on pose

$$\exp(-ipr) = 1 - ipr - \frac{1}{2} p^2 r^2 + \frac{1}{6} ip^3 r^3 + \dots,$$

et on obtient pour $\mathbf{R}$ une expression sous forme de série entière en pr que l'on limite aux termes du 3^e ordre :

$$(242) \quad \mathbf{R}_{12} \mathbf{P}_2 = r^{-3} \left[\left(3 + \frac{1}{2} p^2 r^2 \right) \mathbf{u} (\mathbf{u} \times \mathbf{P}_2) - \left(1 - \frac{1}{2} p^2 r^2 + \frac{2}{3} ip^3 r^3 \right) \mathbf{P}_2 \right];$$

la partie principale est $\mathbf{T}_{12}\mathbf{P}_2$; les termes du premier ordre sont nuls ; les termes du troisième ordre ont la propriété remarquable de ne dépendre ni de la distance ni de l'orientation.

Dans la première intégrale de (241) nous pouvons confondre d'après (67) ν_{12} avec $\nu_1 \nu_2 a_{12}$; la différence $\nu_{12} - \nu_1 \nu_2$ tend vers 0 quand la distance augmente ; cette valeur 0 est d'ailleurs atteinte pour les liquides ordinaires — laissons de côté pour le moment certains mélanges opalescents à structure presque colloïdale — bien avant que r soit égal à la longueur d'onde de la lumière. Pour évaluer cette première intégrale il est donc naturel d'adopter (242). Pour simplifier nous supposons que le fluide est homogène et isotrope et que le moment électrique moyen se propage suivant l'onde plane

$$\mathbf{P}_1 = \mathbf{P}_0 \exp(ip'x_1),$$

ce qui permet de représenter la différence

$$\mathbf{P}_2 - \mathbf{P}_1$$

sous forme d'une série entière en p' . p' est du même ordre de grandeur que p . Il vient

$$\begin{aligned} \int (\nu_{12} - \nu^2) \mathbf{R}_{12} \mathbf{P}_2 d\omega_2 &= \frac{2}{3} [(p^3 - p'^2/5) \int (\nu_{12} - \nu^2) r^{-1} d\omega_2 \\ &\quad + ip^3 \int (\nu_{12} - \nu^2) d\omega_2] \mathbf{P}_1; \end{aligned}$$

dans le terme imaginaire pur figure l'intégrale d'Orsntein et Zernike.

Évaluons maintenant, pour un liquide homogène,

$$\int \nu_{12} \mathbf{R}_{121} \mathbf{P}_1 d\omega_2;$$

choisissons une distance L telle que l'on ait

$$\nu_{12} = \nu^2 \quad \text{pour} \quad r > L;$$

cette longueur est petite devant la longueur d'onde pour le cas des liquides usuels et des radiations visibles.

1° pour $r < L$ on a d'après (242), en négligeant les termes d'ordre supérieur à 3,

$$\int \nu_{12} \mathbf{R}_{121} \mathbf{P}_1 d\omega_2 = 8\pi \mathbf{P}_1 \int_0^L \nu_{12} r^{-4} (1 + \frac{1}{3} p^2 r^2) dr + \dots$$

2° pour $r > L$ on a d'après la définition même

$$\mathbf{R}_{121}\mathbf{P}_1 = r^{-6}[(3 + 6ipr - p^2r^2 + 2ip^3r^3 - p^4r^4)\mathbf{u}(\mathbf{u} \times \mathbf{P}_1) + (1 + 2ipr - 3p^2r^2 - 2ip^3r^3 + p^4r^4)\mathbf{P}_1] \exp(-2ipr);$$

désignons par $d\omega$ l'élément d'angle solide de sommet M_1 ; on a

$$d\omega_2 = r^2 dr d\omega$$

et après calculs

$$\begin{aligned} \int \mathbf{R}_{121}\mathbf{P}_1 d\omega_2 = & - \int d\omega \left\{ r^{-3}[(1 + 2ipr + 3p^2r^2 + \frac{1}{2}ip^3r^3)\mathbf{u}(\mathbf{u} \times \mathbf{P}_1) \right. \\ & + \frac{1}{3}(1 + 2ipr - 5p^2r^2 - \frac{3}{2}ip^3r^3)\mathbf{P}_1] \exp(-2ipr) \Big|_L^\Lambda \\ & \left. + \frac{4}{3}[3\mathbf{u}(\mathbf{u} \times \mathbf{P}) - \mathbf{P}]ip^3 \int_L^\Lambda r^{-1} \exp(-2ipr) dr \right\} \end{aligned}$$

Λ est la valeur de L quand M_2 atteint la frontière du fluide. Supposons maintenant que M_1 se trouve un peu loin de cette frontière, l'expression obtenue se simplifie et s'écrit

$$\begin{aligned} & \frac{4}{3}\pi L^{-3}(2 + 4ipL - 2p^2L^2 - ip^3L^3) \exp(-2ipL)\mathbf{P}_1 \\ & - \frac{1}{2}ip^3 \int \exp(-2ip\Lambda)[\mathbf{u}(\mathbf{u} \times \mathbf{P}_1) - \mathbf{P}_1] d\omega; \end{aligned}$$

sauf pour des points M_1 et des récepteurs choisis de manière exceptionnelle l'intégrale est négligeable; compte tenu du fait que L est petit il nous reste simplement

$$\frac{4}{3}\pi L^{-3}(2 + 2p^2L^2 - \frac{7}{3}ip^3L^3)\mathbf{P}_1.$$

En rassemblant les différents résultats obtenus nous pouvons donner de l'intégrale étudiée une expression indépendante de L

$$(243) \quad \int \nu_{12} R_{121} \mathbf{P}_1 d\omega_2 = [8\pi \int_0^\infty \nu_{12} r^{-4} (1 + \frac{1}{3}p^2 r^2) dr - \frac{28}{9}\pi ip^3 \nu^2] \mathbf{P}_1.$$

Sans pousser les calculs plus loin, la proposition énoncée relativement à (241) paraît suffisamment établie. En première approximation nous pouvons négliger dans (241) les termes en $p^2, p^3, \dots$, ce qui nous conduit en particulier à confondre α avec α_0 d'après (229); (241) est alors identique avec (215) que nous pouvons noter comme en (219)

$$(219) \quad 4\pi\nu\mathbf{P} = (\varepsilon - 1)\mathbf{E};$$

naturellement ε dépend de la fréquence par l'intermédiaire de α ou

α_0 . (237) et (238) deviennent alors respectivement, hors la source de lumière,

$$(244) \quad \Delta E = -p^2 a^2 \epsilon E \\ \operatorname{div} E = 0,$$

nous avons obtenu dans la théorie moléculaire les équations classiques de la théorie électromagnétique de la propagation de la lumière dans les milieux transparents homogènes. En particulier la vitesse de propagation vaut

$$1/a\sqrt{\epsilon}.$$

Il faut compléter les relations (219) et (243) par les conditions aux limites. On retombe sur les conditions classiques en supposant d'abord que la zone de passage qui sépare un milieu transparent d'un autre milieu analogue peut être assimilée à une discontinuité ; il suffit alors de tenir compte de la définition (236) du champ.

De ces conditions aux limites il résulte aisément que

$$\sqrt{\epsilon}$$

est l'indice de réfraction du fluide par rapport au vide.

Assimiler la zone de passage entre deux fluides ou entre un fluide et le vide à une discontinuité n'est qu'une première approximation. Pour traiter rigoureusement des phénomènes relatifs aux zones de passage il faudrait utiliser les équations (237), (238) et remplacer (215)₂ par (211). On sait que Bouhet [41] a montré de manière définitive que la lumière naturelle réfléchie sous l'incidence de Brewster par un liquide présente une légère ellipticité après réflexion. Cette ellipticité dépend certes de l'anisotropie des molécules du liquide, lorsqu'il s'agit de molécules extrêmement anisotropes comme celles des acides gras ; pour les liquides ordinaires elle paraît plutôt fonction de l'existence d'une couche de passage d'épaisseur non négligeable puisqu'elle est plus accusée avec le tétrachlorure de carbone, substance à molécules à peu près isotropes, qu'avec l'eau, l'alcool, le nitrobenzène. Nos équations devraient conduire à une théorie correcte du phénomène : malheureusement, les problèmes mathématiques relatifs à ces zones de passage me paraissent peu abordables.

Pour obtenir (215) nous avons négligé dans (241) des termes en p^2 , p'^2 , p^3 . Les termes en p^2 et p'^2 ont peu d'intérêt ; les termes en p^3 sont imaginaires purs. Conservés dans les calculs, ils conduisent

à une constante diélectrique ε imaginaire : ce qui veut dire que lors de la propagation d'une onde plane l'amplitude de l'onde varie au cours de la propagation ; il est facile de vérifier que cette variation est une diminution. Il y a une absorption, qui s'explique aisément et doit être attribuée aux pertes d'énergie qui accompagnent la diffusion de la lumière. Je ne calculerai pas le coefficient d'absorption maintenant, le calcul ferait double emploi avec celui qui sera donné plus loin après étude de l'intensité de la lumière diffusée.

5. Remarques sur la formule de Lorenz-Lorentz. — La constante diélectrique est donnée par la formule (220) qu'il est avantageux de transformer de manière à faire apparaître le rapport

$$(245) \quad \left\{ \begin{aligned} (\varepsilon - 1)/(\varepsilon + 2) &= \frac{4}{3} \pi \alpha \nu / [1 - 8 \pi \alpha^2 \nu^{-1} \int_0^\infty \nu_{12} r^{-4} dr \\ &\quad - \alpha^2 \nu^{-1} \int (\nu_{123} - \frac{1}{\nu} \nu_{12} \nu_{23}) r^{-3} r'^{-3} (3 \cos^2 \theta - 1) d\omega_{23} - \dots]. \end{aligned} \right.$$

Dans cette dernière formule ε est la constante diélectrique, c'est une fonction de la fréquence par l'intermédiaire de la polarisabilité α ; ν est la densité en nombre de molécules par cm^3 ; les densités simultanées ν_{12} et ν_{123} ont été définies en (55) et (56), l'élément différentiel $d\omega_{23}$ au chapitre I, 1 ; les distances r_1 r'_1 l'angle φ après (218) ; on confond ν_{12} avec $\nu_{12} \alpha_{12}$ d'après (67).

Le fluide est un corps pur, en équilibre, homogène, isotrope ; les molécules sont monoatomiques, non polaires.

Nous désignerons par ε_0 la valeur de ε pour une fréquence nulle. Dans le cas des fréquences lumineuses $\sqrt{\varepsilon}$ est l'indice de réfraction par rapport au vide.

Pour la commodité je représenterai le dénominateur du second membre par

$$1 - F ;$$

F est une série entière en α qui est rapidement convergente en raison de l'ordre de grandeur de α et que nous limitons avec une approximation suffisante aux seuls termes explicites en (245).

Keyes et Kirkwood [42] avaient déjà proposé une formule analogue à (245), valable seulement pour les gaz modérément comprimés et qu'on obtiendrait, à peu près, en limitant F à son premier terme.

Si on néglige complètement F il reste la relation

$$(246) \quad (\epsilon - 1)/(\epsilon + 2) = \frac{4}{3}\pi\alpha\nu$$

bien connue sous le nom de formule de Lorenz-Lorentz et qui n'est qu'une généralisation de la formule plus ancienne de Clausius-Mosotti, écrite celle-ci seulement pour une fréquence nulle.

Désignons par V le volume moléculaire, nous l'exprimerons en cm^3 . Si la relation (246) était exacte, le paramètre

$$(247) \quad L = (\epsilon - 1)V/(\epsilon + 2)$$

serait indépendant de l'état physique du fluide, de la température et de la pression.

Un grand nombre d'exposés ont paru sur les propriétés de L . Qu'il me suffise de citer, en langue française, l'importante mise au point de Errera sur la polarisation diélectrique [43] et la publication de Cagniard [44] sur les variations du pouvoir inducteur spécifique des fluides, précieuse par son examen systématique de quelques liquides simples et sa critique de l'application de la théorie de Debye des gaz polaires aux liquides polaires.

Les fluides se séparent en deux classes : les fluides polaires, pour lesquels L_0 diminue assez rapidement quand la température augmente à volume constant et les liquides non polaires pour lesquels L ne subit que de faibles variations lors des changements de température et de pression. Aux fréquences lumineuses les liquides polaires se comportent d'ailleurs comme les autres.

L'intérêt de la formule (245) est de prévoir ces variations de L , mais il faut se limiter aux substances monoatomiques et, seulement à titre de comparaison, aux substances qui s'en rapprochent le plus. Les seules substances monoatomiques sur lesquelles les données expérimentales forment un ensemble utilisable sont l'hélium et l'argon. Les substances de comparaison pourront être l'hydrogène, l'azote, le tétrachlorure de carbone, le méthane. Le benzène, le sulfure de carbone, l'oxygène, le gaz carbonique sont trop anisotropes, l'eau a un fort moment électrique, l'hexane a une fausse simplicité qui dissimule les zig-zags de sa chaîne carbonée : ces substances ne sont pas à considérer.

L'argon a peut-être lui aussi un moment électrique. Watson, Gundra Rao et Ramaswamy [45] ont mesuré la constante diélectrique de l'argon gazeux à différentes températures et attribuent

à l'atome d'argon un moment électrique de $0,015 \cdot 10^{-18}$ c. g. s., c'est-à-dire 100 fois plus petit que celui de la molécule d'eau. Ce moment fait prévoir, d'après la théorie de Debye qui s'applique à un moment aussi faible, une augmentation de L_0 lors de la liquéfaction : c'est le phénomène inverse qui est observé, l'effet du moment est masqué par d'autres actions plus importantes. Nous pourrions négliger ce moment dans nos raisonnements.

A part le tétrachlorure de carbone, les substances qui ont retenu notre attention sont gazeuses à la température ordinaire. Les mesures d'indice de réfraction qui les concernent sont peu abondantes. A l'état gazeux les mesures ont été limitées à des pressions trop faibles, 10 atmosphères environ. Seul le gaz carbonique a été étudié sous des pressions élevées [46]. L'indice de réfraction de l'hélium liquide et celui de l'argon liquide ne sont pas connus : toutefois, comme à l'état gazeux ces substances ont une dispersion négligeable, il en est probablement de même à l'état liquide, ce qui nous permet de confondre l'indice avec la valeur correspondante de $\sqrt{\epsilon_0}$. Keesom [47] dit que l'hélium solide ne se distingue pas au sein de l'hélium liquide : ils sont l'un et l'autre très peu réfringents.

Nous devons donc nous contenter des données sur la constante diélectrique ϵ_0 . Pour l'hélium et l'argon ϵ_0 est connu à l'état gazeux normal par différentes mesures pas très concordantes. A l'état liquide ϵ_0 a été étudié pour l'hélium par Wolfke et Keesom [48] et pour l'argon par Lennan, Jacobsen et Wilhelm [49]. Il n'y a aucune mesure sur ces gaz comprimés.

Parmi les substances de comparaison, il faut surtout retenir l'azote qui a fait l'objet de nombreuses recherches : ϵ_0 a été mesuré sur le gaz comprimé par Tangl jusqu'à 100 atmosphères [50], par Bodareu jusqu'à 226 [51], par Uhlig, Kirkwood et Keyes jusqu'à 250 [52] et enfin par Michels, Jaspers et Sanders jusqu'à 1.000 atmosphères [53]. Des mesures sur l'azote liquide accompagnent celles relatives à l'argon [49].

Bodareu trouvait, à 23° , une légère augmentation de L_0 avec la pression, mais qui reste comprise dans les erreurs de mesure possibles. Pour 87 atm. les nombres de Bodareu donnent

$$L_0 = 4,37.$$

Les expériences [52] vont de 10 à 250 atmosphères. A une température donnée L_0 ne subit que des variations irrégulières, attri-

buables aux erreurs de mesure. A 0° ces variations ne dépassent pas 1 % ; à 100° elles n'atteignent pas 2 %. Les moyennes de L_0 sont les suivantes

$$\text{à } 0^\circ \quad L_0 = 4,51 \quad \text{à } 100^\circ \quad L_0 = 4,55.$$

Les mesures [53] partent de la pression atmosphérique, mais ne paraissent présenter une régularité comparable à celle des mesures [52] qu'à partir d'une vingtaine d'atmosphères. Quelle que soit la température, qui a varié de 25° jusqu'à 150°, on a finalement

$$L_0 = 4,35$$

dans tout le domaine de pression étudié.

Il semble donc que pour l'azote gazeux L_0 ne dépende pas de la pression. Le même résultat est acquis, jusqu'à 175 atm. seulement, pour le méthane [52]. Nous devons admettre sans doute qu'il en serait le même pour l'argon et l'hélium.

A l'état liquide L_0 varie peu avec la pression (tétrachlorure de carbone, Cagniard, p. 29) et la température, mais nous n'avons pas assez de données sur la structure des liquides pour suivre cette variation d'après (245). Nous devons seulement comparer la valeur de L_0 pour le liquide pris à une pression voisine de la pression atmosphérique à celle qui convient pour le gaz pris loin des conditions de liquéfaction. Ces valeurs sont résumées dans le tableau suivant. Pour les gaz on a adopté la valeur constante de L_0 relative au gaz comprimé ; toutefois, pour les gaz rares, faute de donnée plus sûre, on est parti du carré de l'indice normal extrapolé pour une fréquence nulle à l'aide de la formule de Cauchy. Les résultats obtenus par différents auteurs pour l'azote montrent suffisamment que pour obtenir quelque précision dans l'estimation directe de L_0 pour les gaz rares il sera nécessaire d'observer ces gaz sous pression.

Substance	L_0 gaz	L_0 liquide	température du liquide
Hélium	0,517	0,507	4°19
Argon	4,15	4,21	88°8
Méthane	6,76	6,33	117°7
Azote	$\leq 4,55$	4,60	78°5
Hydrogène	2,09	1,87	20°38

Fajans, dans une revue des dernières mesures réfractométriques [54] faite en 1934, donne quelques renseignements au sujet de L ;

il fait des réserves quant à l'exactitude des mesures anciennes et indique les résultats obtenus récemment par ses collaborateurs : pour le tétrachlorure de silicium et pour les tétrachlorure et tétrabromure d'étain L diminue certainement par liquéfaction ; pour le tétrachlorure de carbone par contre il y aurait une augmentation, mais cet effet n'est pas sûr. Depuis, Holemann, collaborateur de Fajans, trouve une nette diminution pour les quatre composés précédents ; la plus faible est relative au tétrachlorure de carbone [80].

Par contre, d'après Rama Rao, L ne dépend pas de la température pour le tétrachlorure de carbone liquide [82].

Les propriétés du paramètre L paraissent donc assez complexes : il est à peu près constant à l'état gazeux et varie dans un sens ou dans l'autre lors de la liquéfaction, au plus de 10 %. Il reste d'ailleurs beaucoup de mesures à faire.

Développons la formule (245) dans le cas d'un gaz comprimé, l'argon par exemple : les forces assez intenses qui s'exercent entre deux atomes d'hélium voisins rendent le traitement de ce dernier beaucoup plus difficile. Je reprends les notations du premier chapitre. D'après (98) dans un fluide homogène la densité simultanée est

$$(248) \quad \nu_{12} = \nu^2 \exp(-f_{12}/kT) [1 + \nu \int g_{13} g_{23} d\omega_3] ;$$

d'après [11] p. 25 la densité simultanée triple est

$$(249) \quad \nu_{123} = \nu^3 \exp-(f_{12} + f_{13} + f_{23})/kT ;$$

en adoptant ces expressions approchées nous limitons F aux termes du troisième degré par rapport à la densité.

Nous nous donnerons la loi de force sous une forme très schématique, mais suffisante pour une discussion surtout qualitative. Admettons les hypothèses suivantes :

$$\begin{array}{ll} r < \sigma & f_{12} = +\infty \\ \sigma < r < \mu\sigma & f_{12} = -\Delta/k \quad \text{avec} \quad \Delta > 0, k = R/N_0, \mu > 1 \\ \mu\sigma < r & f_{12} = 0 ; \end{array}$$

c'est évidemment la manière la plus simple de choisir une énergie mutuelle pour des molécules dures, à choc élastique et s'attirant les unes les autres aux petites distances, la seule qui permette d'ailleurs de poursuivre sans trop de peine les calculs jusqu'au bout

lorsqu'il y a à tenir compte de trois molécules à la fois. Elle présente encore l'avantage de donner lieu à peu près aux mêmes calculs que pour les liquides.

On pose, comme il est d'usage en théorie cinétique,

$$(250) \quad b = \frac{2}{3} \pi N_0 \sigma^3.$$

Les paramètres b , μ , Δ se déduisent des isothermes mesurés par Holborn et Otto [55] et que ces auteurs ont représentés par des formules empiriques du type

$$PV = A + BP + CP^2 + \dots;$$

en effet d'après l'équation d'état théorique (95) on a

$$B = b[1 + (\mu^3 - 1)(\exp \Delta/T - 1)].$$

J'ai utilisé les nombres suivants

$T = 173^\circ \text{ abs.}$	$B = -0,00287$	
410°	0	(interpolé)
673°	0,00068,	

pour lesquels l'unité de volume est le volume du gaz sous la pression de 76 cm. de mercure normal ; il en résulte

$$b = 36,8 \text{ cm}^3 \quad \Delta = 88^\circ \quad \mu = 1,73 \quad \mu^3 = 5,18.$$

A la température ordinaire Δ/T est assez petit pour que nous puissions confondre sans erreur grave $\exp \Delta/T$ avec $1 + \Delta/T$; il en résulte d'assez utiles simplifications. En principe toutes les intégrations peuvent s'effectuer en termes finis ; il m'a paru cependant suffisant d'effectuer celle en $d\omega_3$ seulement pour des valeurs remarquables de r , quitte ensuite à intégrer graphiquement en $d\omega_2$.

Pour l'isotherme de 0° j'ai trouvé finalement

$$F = -3,25 \cdot 10^{-8} [850P - P^2];$$

d'après cette expression le paramètre L passe par un maximum pour

$$P = 425 \text{ atmosphères,}$$

ce maximum ne surpasse que de 0,6 % la valeur aux basses pressions : dans le domaine où la théorie s'applique avec sécurité, soit sans doute jusque vers 250 atmosphères seulement, et à la précision actuelle des mesures, les variations prévues de L_0 peuvent être considérées comme négligeables.

Dans le cas d'un liquide il n'est plus question de déterminer les

densités simultanées à partir de la loi de force : le milieu est trop dense, les calculs numériques trop difficiles. Mais l'analyse du liquide aux rayons X permet d'évaluer ces densités. L'argon, étudié autrefois par de Smedt et Keesom [56], n'a pas fait l'objet de déterminations récentes. Nous nous contenterons de renseignements schématiques et imaginerons la structure des liquides transparents monoatomiques d'après celle attribuée au mercure par Debye et Menke [57]. Nous admettrons que la fonction a_{12} ou $a(r)$ varie de la manière suivante :

$$\begin{array}{ll} r < \sigma & a = 0 \\ \sigma < r < \mu\sigma & a \text{ constant} > 1 \\ \mu\sigma < r & a = 1 ; \end{array}$$

j'ai conservé les notations σ et μ qui ont servi pour le gaz, mais les valeurs numériques ne sont plus les mêmes ; en particulier pour le liquide μ peut être regardé comme très peu supérieur à 1, ce qui est une grosse simplification. D'après (116) σ , μ et le maximum a de $a(r)$ ne sont pas indépendants ; on a, en regardant le liquide comme très peu compressible,

$$(251) \quad 4\pi\sigma^3[3(\mu - 1)(a - 1) - 1] = -3/v.$$

Quant à ν_{123} , nous en utiliserons l'expression approchée

$$(252) \quad \nu_{123} = v^3 a_{12} a_{13} a_{23} [1 + v \int (a_{14} - 1)(a_{24} - 1)(a_{34} - 1) d\omega_4 + \dots]$$

qui s'obtient de la manière suivante : ν_{12} ou $v^2 a_{12}$ est une fonctionnelle de g_{12} ; il en est de même de ν_{123} ; l'élimination de g_{12} entre ces deux fonctionnelles fait apparaître ν_{123} comme une fonctionnelle (252) de a_{12} ; le crochet ne dépend que de la différence $a_{12} - 1$, il est constitué par une série entière de fonctionnelles homogènes analogues à l'intégrale qui est explicitée. Comme a_{12} n'est différent de zéro que dans un domaine très petit, il est légitime de limiter cette série à ses premiers termes.

F est aussi une fonctionnelle de $a_{12} - 1$, que nous obtenons immédiatement sous forme de série entière que nous limitons aux termes du troisième degré :

$$(253) \quad F = 8\pi\alpha^2 v \int_0^\infty a(r) r^{-4} dr + \alpha^2 v^2 \int a_{12} a_{23} (a_{13} - 1) r^{-3} r'^{-3} (3 \cos^2 \theta - 1) d\omega_{23} \\ + \alpha^2 v^2 \int (a_{14} - 1)(a_{24} - 1)(a_{34} - 1) r^{-3} r'^{-3} (3 \cos^2 \theta - 1) d\omega_{234},$$

ce qui donne le résultat assez simple

$$(254) \quad F = \frac{16}{9} \pi^2 (\alpha N_0)^2 \{ [1 + 3(\mu - 1)(a - 1)] \rho / b - 15 \rho^2 / 16 \}$$

en adoptant encore ici la définition (250) de b . Compte tenu de (251) il vient

$$(255) \quad F = -5 \pi^2 (\alpha N_0)^2 (\rho b - 4/3)(\rho b - 4/5) / 3b^2.$$

L'argon à 89° a une densité d'environ 1,40 ; $1/\rho$ a alors pour valeur 28,5 cm³. Donnons d'abord à b la même valeur que pour le gaz ; ρb diffère peu de 4/3, F est négligeable. En réalité cette valeur de b correspond à la distance la plus petite possible pour deux molécules tandis que la signification exacte de b correspond à la distance la plus probable de deux molécules voisines, qui est un peu plus grande que la précédente. L'analyse très sommaire de Smedt et Keesom conduit pour la distance la plus probable à la valeur de 4μ , qui paraît excessive. Les valeurs correspondantes de b et de F sont respectivement

$$82 \text{ cm}^3 \quad \text{et} \quad -0,008.$$

Nous prévoyons ainsi une diminution relative de L_0 , lorsqu'on passe du gaz ordinaire au liquide, de 0,8 %. L'expérience donne une augmentation d'importance comparable. Etant donné le caractère approximatif des calculs, il n'y a pas là un désaccord véritable. En résumé il se produit entre les deux termes qui constituent F une compensation qui diminue beaucoup les variations de L_0 auxquelles on aurait pu penser après étude théorique des gaz modérément comprimés pour lesquels compte seul le premier terme de F .

Seule l'analyse des liquides aux rayons X permettra de mettre dans (255) des valeurs de b moins arbitraires que ci-dessus, mais cette formule elle-même, trop simpliste, ne paraît pas facile à améliorer.

Nous avons laissé de côté toute considération sur les fluides à molécules complexes, qui dépassent nos possibilités théoriques : nous renvoyons pour ce sujet aux essais intuitifs de Raman et Krishnan [38] et de Müller [7]. Signalons par ailleurs l'étude de la vapeur de mercure [58].

CHAPITRE V

LA DIFFUSION DE LA LUMIÈRE

Pour l'exposé des théories antérieures se reporter au livre de Cabannes et de Rocard [2]. Le cas d'une molécule isolée est traité du point de vue quantique dans l'article déjà cité de Placzek [9].

1. Moyennes à calculer. — Les notations sont celles du chapitre précédent.

Un faisceau de lumière monochromatique parallèle traverse le fluide. De la lumière est diffusée dans tous les sens. Observons celle qui est diffusée dans une certaine direction Oy . Le récepteur de lumière est placé hors du liquide et fort loin. La lumière subit une réfraction avant de parvenir au récepteur : pour préciser nous supposons que le fluide est limité du côté de l'observateur par une surface sphérique ; le centre de la sphère fait partie de la région du liquide illuminée par le faisceau incident : nous supposons encore que le rayon de la sphère est grand devant la section du faisceau. Le récepteur est précédé d'un nicol qui ne laisse passer du champ électrique que la composante parallèle à Ox . Nous choisisons un troisième axe Oz de manière que $Ox\ y\ z$ forme un trièdre trirectangle de coordonnées : la direction de la lumière incidente par rapport à ce trièdre n'a pas besoin d'être précisée pour le moment.

Le faisceau diffusé est limité par un diaphragme placé, pour fixer les idées, hors du liquide : ce diaphragme ne laisse apercevoir dans la direction Oy qu'une fraction Ψ du volume occupé par le liquide ; une partie seulement V de ce volume Ψ est illuminée par le faisceau incident ; on néglige naturellement les phénomènes de diffraction produits par le diaphragme.

Sous l'effet de l'onde lumineuse incidente chaque molécule acquiert un moment électrique. Nous admettrons, comme au cha-

pitre précédent, que les molécules sont monoatomiques, non polaires, isotropes. Nous considérerons les mouvements des molécules comme infiniment lents devant la vitesse de la lumière, le moment électrique d'une molécule a donc même fréquence que l'onde incidente. On sait (voir [21]) que la rapidité des mouvements moléculaires donne en fait à la lumière diffusée une certaine structure fine ; dans un domaine de fréquences très étroit l'intensité de la lumière diffusée a une valeur non nulle fonction de la fréquence : cet ensemble de rayonnements constitue la « raie Rayleigh ». Ici nous négligeons les détails de cette structure fine, nos calculs ne donneront que l'intensité globale de la raie Rayleigh. Naturellement les molécules n'ont qu'un état interne, ne tournent pas sur elles-mêmes : il n'y a pas de place dans nos raisonnements pour l'effet Raman qui n'est d'ailleurs pas justiciable de la mécanique classique. La séparation entre diffusion Rayleigh et diffusion Raman ne va d'ailleurs pas absolument sans difficulté à cause des oscillations intermoléculaires (voir paragraphe 7).

Avec les hypothèses restrictives précédentes le moment électrique d'une molécule est donné par la formule générale (233) qui l'exprime en fonction du champ extérieur ; il est plus commode ici de l'exprimer en fonction du moment électrique moyen P ; remplaçons dans (233) le champ E en fonction du moment moyen P donné par (235) ; il vient

$$\begin{aligned}
 (256) \quad P_1 = & P_1 + \alpha \left(\sum_2 R_{12} P_2 - F_1 \right) + \alpha^2 \left[\sum_2 R_{121} P_1 - \frac{1}{v} \int v_{12} R_{121} P_1 d\omega_2 + \sum_2 \sum_3 R_{123} P_3 \right. \\
 & - \sum_2 R_{12} F_2 - \frac{1}{v} \int (v_{123} - \frac{1}{v} v_{12} v_{23}) R_{123} P_3 d\omega_{23} \left. \right] + \alpha^3 \left\{ \sum_2 R_{1212} P_2 - \frac{1}{v} \int v_{12} R_{1212} P_2 d\omega_2 \right. \\
 & + \sum_2 \sum_3 (R_{1213} P_3 + R_{1232} P_2 + R_{1231} P_1) - \sum_2 R_{121} F_1 - \sum_2 \frac{1}{v} \int v_{23} R_{1232} P_2 d\omega_3 \\
 & - \frac{1}{v} \int [(v_{123} - \frac{1}{v} v_{12} v_{13}) R_{1213} P_3 + (v_{123} - \frac{1}{v} v_{12} v_{23}) R_{1232} P_2 + v_{123} R_{1231} P_1] d\omega_{23} \\
 & + \sum_2 \sum_3 \sum_4 R_{1234} P_4 - \sum_2 \sum_3 R_{1233} F_3 - \sum_2 \frac{1}{v} \int (v_{234} - \frac{1}{v} v_{23} v_{34}) R_{1234} P_4 d\omega_{34} \\
 & \left. - \frac{1}{v} \int [v_{1234} - \frac{1}{v} v_{12} v_{234} - \frac{1}{v} v_{123} v_{34} + \left(\frac{1}{v}\right)^2 v_{12} v_{23} v_{34}] R_{1234} P_4 d\omega_{234} \right\} + \dots
 \end{aligned}$$

Les indices marqués sous les symboles Σ sont toujours différents de 1 : ils doivent par ailleurs prendre toutes les valeurs possibles, mais rester distincts.

Considérons une molécule quelconque du volume Ψ ; elle a par exemple le n° 1. Elle produit au point d'observation M_0 un champ électrique dont la composante suivant Ox est à l'instant t la composante suivant Ox de

$$\mathbf{R}_{01}\mathbf{P}_1 ;$$

d'après (232), parce que la distance r_{10} est très grande, elle se réduit à la composante suivant Ox

$$p_2 r_0^{-1} \mathbf{P}_1 \exp i p y_1 ;$$

on a confondu r_{10} avec r_0 , distance moyenne de M_0 au volume illuminé et négligé d'écrire un facteur de phase commun à toutes les molécules. Représentons d'une manière générale par X la composante suivant Ox d'un vecteur quelconque $\mathbf{X}^{(*)}$. Le champ total en M_0 est

$$(257) \quad E_0 = p^2 r_0^{-1} \sum_j P_j \exp (i p y_j),$$

dans la somme ne figurent que les molécules qui appartiennent au volume Ψ . Le champ moyen qui parvient en M_0 est alors, d'après la définition de P et puisque P est nul hors du volume illuminé :

$$(258) \quad p^2 r_0^{-1} \int_V v_1 \mathcal{E}_1 \exp (i p y_1) d\omega_1 ;$$

dans l'onde lumineuse $\mathcal{E}$ est une fonction sinusoïdale de l'espace parcouru qui vérifie les équations électromagnétiques classiques ; il est possible de grouper, à peu de chose près, les éléments du volume V de manière que leurs effets se détruisent deux à deux. L'intégrale (258) est négligeable.

Ce résultat ne veut nullement dire que l'observateur ne reçoit pas de lumière. La puissance lumineuse reçue par le récepteur est en effet proportionnelle au carré moyen du champ électrique E_0 , ce qui n'est pas le carré de la moyenne de ce champ. En optique ordinaire la distinction entre ces deux carrés est secondaire, c'est pourquoi il n'en fut pas question au chapitre précédent. Ici au contraire il faut raisonner rigoureusement et rattacher la puissance lumineuse, ou, aussi bien, l'intensité lumineuse de la source dans la direction Oy au carré moyen.

(*) Pour un vecteur moyenne P elle est représentée par $\mathcal{E}$.

Nous désignerons d'une manière générale par F' l'imaginaire conjuguée de F . Le champ électrique E_0 comporte une partie réelle A , une partie imaginaire pure iB ; l'intensité cherchée est donnée par la moyenne

$$(259) \quad I = r_0^2 \iiint A^2 D d\omega_{12} \cdots d\omega_N d\chi_{12} \cdots d\chi_N;$$

où D est le coefficient de probabilité et où l'intégration par rapport au temps porte sur 1 seconde. Mais, τ étant la période de l'onde lumineuse, on a évidemment

$$B(t) = A(t + \tau/4);$$

dans (259) A peut être remplacé par B ; en ajoutant membre à membre les deux relations ainsi obtenues il vient

$$(260) \quad 2I = r_0^2 \iiint E_0 E_0' D d\omega_{12} \cdots d\omega_N d\chi_{12} \cdots d\chi_N;$$

$E_0 E_0'$ ne dépend ni du temps ni des vitesses; nous pouvons donc intégrer par rapport au temps et aux vitesses, ce qui conduit à remplacer D par D_p défini en (78). Ainsi

$$(261) \quad 2I = r_0^2 \int E_0 E_0' D_p d\omega_{12} \cdots d\omega_N.$$

On tient compte enfin de l'expression (257) de E_0 , ce qui donne

$$(262) \quad 2I = p^4 \int \Sigma \Sigma P_i P_j' \exp i p(y_i - y_j) D_p d\omega_{12} \cdots d\omega_N;$$

dans la somme double toutes les combinaisons d'indices sont possibles, ils peuvent être en particulier égaux; cette somme comporte donc N^2 termes équivalents; il faut faire $P_i = 0$ hors du volume Ψ .

Dans les anciennes théories moléculaires, dont l'exposé le plus clair me paraît avoir été donné par Cabannes [2, p. 233 et 234], on se contentait de confondre, pour le calcul de I , P_1 avec $\mathfrak{P}_1$, les intégrations se trouvent alors immédiatement limitées au volume V . Cette simplification est inexacte à deux points de vue: d'abord, dans le volume V , P n'est pas égal $\mathfrak{P}$; les théoriciens s'en étaient parfaitement rendu compte, mais les évaluations de la différence de ces moments tentées successivement par Gans, Cabannes, Rocard (voir [2] p. 270) n'avaient pas la rigueur à laquelle je pense être arrivé. De plus il est faux de confondre P avec 0 hors du volume V , le fluide est en effet polarisé par la lumière diffusée le

long du trajet qui conduit le rayonnement jusqu'au vide : les anciennes théories négligeaient donc la réfraction subie par la lumière avant de parvenir à l'observateur. A première vue il peut sembler que la question de la réfraction devrait être envisagée à part, à l'aide des formules élémentaires classiques. Il n'en est rien parce que les deux inexactitudes des anciennes théories sont corrigées de manière indiscernable dans l'équation (256) : le problème de l'émission de la lumière diffusée ne peut être dissocié *a priori* du problème de sa propagation ; l'organisation du faisceau diffusé à partir de la source diffusante restera un phénomène un peu mystérieux, qui a toujours été négligé dans les théories anciennes.

La relation (256) donne P_1 sous la forme d'une série entière en α que nous pouvons noter

$$\mathcal{P}_1 + \alpha \mathcal{P}_{\text{II}} + \alpha^2 \mathcal{P}_{\text{III}} + \alpha^3 \mathcal{P}_{\text{IV}} + \dots;$$

posons pour abréger

$$(263) \quad y_{12} = \exp ip(y_1 - y_2);$$

la moyenne à calculer est celle de

$$\Sigma \Sigma y_{12} [\mathcal{P}_1 \mathcal{P}_2' + \alpha \mathcal{P}_1 (\mathcal{P}_{12}' + \alpha \mathcal{P}_{13}' + \alpha^2 \mathcal{P}_{14}' + \dots) + \alpha \mathcal{P}_2' (\mathcal{P}_{11} + \alpha \mathcal{P}_{12} + \alpha^2 \mathcal{P}_{13} + \dots) + \alpha^2 \mathcal{P}_{11} \mathcal{P}_{12}' + \alpha^3 (\mathcal{P}_{11} \mathcal{P}_{13}' + \mathcal{P}_{12} \mathcal{P}_{12}') + \dots];$$

désignons par

$$(264) \quad \begin{array}{ll} W & \text{la moyenne de } \Sigma \Sigma y_{12} \mathcal{P}_1 \mathcal{P}_2' \\ W_I & \Sigma \Sigma y_{12} \mathcal{P}_2' (\mathcal{P}_{11} + \alpha \mathcal{P}_{12} + \alpha^2 \mathcal{P}_{13} + \dots) \\ W_{\text{II}} & \Sigma \Sigma y_{12} \mathcal{P}_{11} \mathcal{P}_{12}' \\ W_{\text{III}} & \Sigma \Sigma y_{12} \mathcal{P}_{11} \mathcal{P}_{12}' \end{array}$$

comme dans les sommes doubles toutes les molécules jouent le même rôle, il est possible de permuter les indices 1 et 2. Ainsi par exemple

$$(265) \quad \Sigma \Sigma y_{12} \mathcal{P}_1 \mathcal{P}_{12}' = \Sigma \Sigma y_{21} \mathcal{P}_2 \mathcal{P}_{11}',$$

le second membre a pour imaginaire conjuguée

$$\Sigma \Sigma y_{12} \mathcal{P}_{11} \mathcal{P}_2';$$

à l'aide de ce résultat et d'autres rapprochements analogues on voit aisément que

$$(266) \quad 2p^{-4}I = W + \alpha(W_I + W_I') + \alpha^2 W_{\text{II}} + \alpha^3(W_{\text{III}} + W_{\text{III}}') + \dots$$

2. Calcul de la moyenne W . — Jusqu'à présent, dans les sommes indiquées par le symbole Σ , les combinaisons d'indices sont abso-

lument quelconques. Désormais nous excluons les répétitions d'indice dans un même terme, ce qui nous conduira à expliciter davantage les sommes. Avec la nouvelle convention W est la moyenne de

$$\Sigma y_{11} \mathcal{F}_1 \mathcal{F}_1' + \Sigma y_{12} \mathcal{F}_2 \mathcal{F}_2',$$

y_{11} est d'ailleurs égal à 1. L'ancienne somme comportait N^2 termes. Maintenant la somme simple en comporte N et la nouvelle somme double $N(N-1)$. Les densités simultanées permettent d'écrire immédiatement que

$$(267) \quad W = \int_V \nu \mathcal{F} \mathcal{F}' d\omega + \int_V \nu_{12} y_{12} \mathcal{F}_1 \mathcal{F}_2' d\omega_{12};$$

on a identiquement

$$(268) \quad \int \nu_{12} y_{12} \mathcal{F}_1 \mathcal{F}_2' d\omega_{12} = \int (\nu_{12} - \nu^2) y_{12} \mathcal{F}_1 \mathcal{F}_2' d\omega_{12} + \int \nu_1 \mathcal{F}_1 \exp(ip y_1) d\omega_1 \\ \times \int \nu_2 \mathcal{F}_2 \exp(ip y_2) d\omega_2,$$

le produit des intégrales est négligeable, chacun des facteurs rappelle (258). D'après (67) et (105) la densité simultanée est très sensiblement

$$\nu_{12} = \nu_1 \nu_2 (a_{12} - b_1 b_2 / N);$$

en substituant dans (268) la présence de $b_1 b_2$ ne donne lieu qu'à l'apparition d'autres intégrales négligeables ; nous devons donc remplacer

$$\nu_{12} \quad \text{par} \quad \nu_1 \nu_2 a_{12};$$

d'une manière un peu incorrecte et pour abrégé, comme nous l'avons fait au chapitre précédent, nous conserverons la première notation. Dans le domaine très petit devant la longueur d'onde où $\nu_{12} - \nu_1 \nu_2$ n'est pas nul $\mathcal{F}_1'$ diffère fort peu de $\mathcal{F}_2'$ et y_{12} de 1. Nous posons donc

$$(269) \quad W = \int_V [\nu_1 + \int_V (\nu_{12} - \nu^2) d\omega_2] \mathcal{F}_1 \mathcal{F}_1' d\omega_1;$$

La simplification que nous venons de faire n'est pas toujours valable ; elle est absolument fautive pour des radiations de très courte longueur d'onde, c'est-à-dire pour les rayons X. Les calculs valables pour les rayons X ont été développés dans un mémoire déjà signalé [15] de Prins et Zernike. Cette simplification n'est

qu'incomplètement justifiée pour la lumière ordinaire dans le cas de certains mélanges opalescents dont la structure n'a pas la finesse des liquides usuels : l'attention a été attirée sur ce point dans un mémoire théorique par Ornstein et Zernike [27] ; expérimentalement ces mélanges opalescents présentent par rapport aux liquides usuels certaines anomalies qui ont été mises en évidence par Rousset [59] et par Krishnan [60]. Nous y reviendrons.

Dans (269) les éléments $d\omega$ décrivent le volume V . ν est une constante dans le volume V ; il en est de même de

$$(270) \quad \int_V (\nu_{12} - \nu^2) d\omega_2$$

sauf au voisinage de la frontière. Par exemple, si le point M_1 est juste à la surface frontière et si celle-ci est à peu près plane, l'intégrale ci-dessus n'a pour valeur que la moitié de sa valeur un peu loin de la frontière ; nous pouvons négliger sans inconvénient cet effet de frontière et considérer l'intégrale comme entièrement constante dans tout le volume V . Il vient ainsi

$$(271) \quad W = V[\nu + \int (\nu_{12} - \nu^2) d\omega_2] \mathcal{E} \mathcal{E}' ;$$

pour arriver à ce résultat il faut encore supposer que le facteur $\mathcal{E} \mathcal{E}'$ est constant dans tout le volume V ; en réalité ce facteur diminue le long du faisceau incident dans le sens de la propagation parce que l'onde lumineuse est affaiblie par la diffusion, mais c'est là un effet négligeable le plus souvent et que nous négligerons effectivement toujours dans la suite (*).

Nous retrouvons en (271) l'intégrale d'Ornstein et Zernike déjà calculée en (116). Mais nous allons rencontrer dans la suite des intégrales du même type plus générales : c'est pourquoi j'indique maintenant un nouveau procédé, plus rapide que les autres et plus direct, pour calculer ce genre d'intégrales.

Je considère le fluide comme soumis à un champ de forces, il est essentiel que ce champ de forces soit uniforme dans la zone envisagée, c'est par exemple le champ de pesanteur. Dans ce champ les surfaces d'égale densité sont horizontales, la variation de densité avec l'altitude est extrêmement faible : suivant un terme déjà employé le fluide est quasi homogène. L'axe Oz est supposé pour le moment vertical, le champ de forces exerce sur chaque molécule

(*) De même nous avons confondu α et sa partie réelle.

une force verticale Z ; je désigne par Z_{12} la composante verticale de la force exercée par la molécule 2 sur la molécule 1. Dans la brochure [11] il a été montré grâce au théorème de Liouville que pour le fluide en équilibre thermodynamique on a

$$(272) \quad kT \partial \nu_2 / \partial z_2 = Z \nu_2 + \int \nu_{23} Z_{23} d\omega_3$$

$$(273) \quad kT \partial \nu_{12} / \partial z_2 = (Z + Z_{21}) \nu_{12} + \int \nu_{123} Z_{23} d\omega_3 ;$$

les domaines d'intégration sont en principe illimités, en pratique limités au domaine d'action de la force intermoléculaire Z_{23} . On en déduit

$$(274) \quad kT \partial (\nu_{12} - \nu_1 \nu_2) / \partial z_2 = Z (\nu_{12} - \nu_1 \nu_2) + Z_{21} \nu_{12} + \int (\nu_{123} - \nu_1 \nu_{23}) Z_{23} d\omega_3 ;$$

on multiplie membre à membre par $d\omega_2$ et on intègre dans un volume C cylindrique, d'axe vertical, grand devant les dimensions moléculaires, mais très petit devant le volume total du fluide : cette dernière condition permet de négliger dans les densités simultanées les termes en $1/N$, autrement dit de confondre par exemple ν_{12} avec $\nu_1 \nu_2$ a_{12} . A est la base inférieure du cylindre, B sa base supérieure, S la section. M_1 est dans C et loin de la frontière de ce cylindre. Il vient

$$(275) \quad kTS(\nu_{1B} - \nu_{1A} - \nu_1 \nu_B + \nu_1 \nu_A) = Z \int_C (\nu_{12} - \nu_1 \nu_2) d\omega_2 \\ + \int_C Z_{21} \nu_{12} d\omega_2 + \int_C \int (\nu_{123} - \nu_1 \nu_{23}) Z_{23} d\omega_2 d\omega_3 ;$$

comme M_1 est loin de A et de B on peut confondre respectivement

$$\nu_{1B} \quad \text{et} \quad \nu_{1A} \quad \text{avec} \quad \nu_1 \nu_B \quad \text{et} \quad \nu_1 \nu_A ;$$

il est d'ailleurs inutile de spécifier la limite C dans les trois intégrales du second membre parce que les expressions à intégrer sont nulles dès que M_2 s'éloigne un peu de M_1 . Une fois C éliminé, la troisième intégrale apparaît comme symétrique vis-à-vis de M_2 et de M_3 ; mais les interactions moléculaires vérifient le principe d'action et réaction ; on a donc

$$Z_{23} = -Z_{32} ;$$

la troisième intégrale est par suite nulle. Il reste simplement

$$(276) \quad Z \int (\nu_{12} - \nu_1 \nu_2) d\omega_2 = - \int Z_{21} \nu_{12} d\omega_2 ;$$

le second membre s'évalue à l'aide de (272) à condition d'y remplacer l'indice 2 par l'indice 1 et l'indice 3 par 2. Il vient

$$(277) \quad Z \int (\nu_{12} - \nu_1 \nu_2) d\omega_2 = kT \partial \nu_1 / \partial z_1 - Z \nu_1 ;$$

introduisons la pression P ; dans un fluide quasi homogène on a d'après la formule fondamentale de l'hydrostatique

$$(278) \quad \partial P / \partial \nu \cdot \partial \nu_1 / \partial z_1 = Z \nu_1,$$

ou, en introduisant le coefficient de compressibilité β et en supprimant des indices inutiles

$$(279) \quad \int (\nu_{12} - \nu^2) d\omega_2 = kT \nu / (\partial P / \partial \nu) - \nu = kT \beta \nu^2 - \nu$$

ce qui équivaut à (416). Finalement

$$(280) \quad W = V k T \beta \nu^2 \mathcal{E} \mathcal{E}'.$$

Ce résultat a été obtenu sans que la notion de fluctuation en densité ait été envisagée. C'est là un caractère remarquable des théories moléculaires : fluctuations en densité et diffusion de la lumière sont deux phénomènes connexes, mais le premier est loin de contenir toutes les particularités du second.

3. Formulaire. — Je rassemble dans ce paragraphe les procédés de calcul les plus typiques dont nous aurons besoin pour évaluer les moyennes suivantes.

1° Pour abrégé on désignera la composante suivant Ox de $\mathbf{T}_{12}$ $\mathbf{P}_2$ par S_{12} et celle de $\mathbf{R}_{12}$ $\mathbf{P}_2$ par U_{12} .

2° Dans la suite nous aurons à développer des sommes de produits telles que

$$(281) \quad \sum_1 \sum_2 \sum_3 \sum_4 y_{13} S_{12} S'_{34} ;$$

dans cette somme toutes les combinaisons d'indices sont possibles, et il y a N^4 termes. Nous distinguerons les termes qui comportent une ou plusieurs répétitions d'indice, ce qui conduit à considérer 7 types de termes

$$(282) \quad \begin{array}{ccccccc} S_{12} S'_{12} & y_{12} S_{12} S'_{21} & & & & & \\ S_{12} S'_{13} & y_{12} S_{12} S'_{23} & y_{12} S_{13} S'_{21} & y_{12} S_{13} S'_{23} & & & \\ y_{13} S_{12} \cdot S'_{34} & & & & & & \end{array}$$

et à écrire maintenant (281) à l'aide de sommes d'où les répétitions d'indice sont exclues, ce qui donne l'expression équivalente

$$\begin{aligned}
 (283) \quad & \sum_1 \sum_2 (S_{12} S'_{12} + y_{12} S_{12} S'_{21}) \\
 & + \sum_1 \sum_2 \sum_3 (S_{12} S'_{13} + y_{12} S_{12} S'_{23} + y_{12} S_{13} S'_{21} + y_{12} S_{13} S'_{23}) \\
 & + \sum_1 \sum_2 \sum_3 \sum_4 y_{13} S_{12} S'_{34} ;
 \end{aligned}$$

la somme double, par exemple, comporte ici $N(N - 1)$ termes.

3° L'intégrale

$$(284) \quad \int v_{12}^2 U_{12} d\omega_{12}$$

pour laquelle les éléments $d\omega_1$ et $d\omega_2$ décrivent, par exemple, tout le fluide, n'a pas de sens défini ; elle en acquiert un au contraire si l'on réserve autour du centre de chaque molécule une alvéole sphérique infiniment petite dans laquelle ne peut pénétrer le centre de l'autre. Sauf mention contraire il est entendu que dans toutes les intégrations qui suivent une alvéole infiniment petite et sphérique est réservée autour du centre de chaque molécule dans lequel ne peut pénétrer le centre d'une autre molécule quelconque. Cette convention a l'avantage de donner un sens à (284) ; elle ne change en rien la valeur d'une intégrale comme

$$\int v_{12} d\omega_{12}$$

et n'apporte qu'une correction négligeable au calcul de

$$\int v_{12}^2 d\omega_{12}.$$

4° Nous appelons intégrale « ramassée » une intégrale du type

$$\int F_{123} d\omega_{123}$$

où le facteur F_{123} s'annule dès que la distance de deux molécules surpasse le millièème — pour fixer un ordre de grandeur — de la longueur d'onde. Nous avons déjà rencontré maintes fois des intégrales ramassées. Considérons par exemple

$$\int (v_{12} - v_1 v_2) U_{12} d\omega_{12} ;$$

pour les calculs de diffusion il est légitime d'y confondre U_{12} avec S_{12} ; on a ainsi

$$(285) \quad \int (\nu_{12} - \nu^2) U_{12} d\omega_{12} = \int (\nu_{12} - \nu^2) S_{12} d\omega_{12} = 0 ;$$

de même

$$(286) \quad \int \nu_{12} \nu_{234} U_{1234} d\omega_{1234} = \int \nu^2 \nu_{234} U_{1234} d\omega_{1234} ;$$

et

$$(287) \quad \left\{ \begin{array}{l} \int (\nu_{123} - \nu \nu_{12} - \nu \nu_{13} - \nu \nu_{23} + \nu^3) U_{12} d\omega_{123} \\ = \int (\nu_{123} - \nu \nu_{13} - \nu \nu_{23} + \nu^3) S_{12} d\omega_{123}, \end{array} \right.$$

mais remarquons que

$$\int (\nu_{123} - \nu \nu_{13} - \nu \nu_{23} + \nu^3) d\omega_3$$

ne dépend que de la distance r_{12} , du moins si M_1 n'est pas trop près de la frontière du volume décrit par $d\omega_3$; dans cette hypothèse (287) est nul. A propos de la constante diélectrique, en plus de (285), nous avons déjà rencontré d'autres intégrales ramassées

$$\begin{aligned} & \int \nu_{12} S_{121} d\omega_{12} \quad \int \nu_{12} S_{1212} d\omega_{12} \quad \int \nu_{123} S_{1231} d\omega_{123} \\ & \int (\nu_{123} - \frac{1}{\nu} \nu_{12} \nu_{23}) S_{123} d\omega_{123} \quad \int (\nu_{123} - \frac{1}{\nu} \nu_{12} \nu_{13}) S_{1213} d\omega_{123} \\ & \int (\nu_{123} - \frac{1}{\nu} \nu_{12} \nu_{23}) S_{1232} d\omega_{123} \\ & \int (\nu_{1234} - \frac{1}{\nu} \nu_{12} \nu_{234} - \frac{1}{\nu} \nu_{34} \nu_{123} + \frac{1}{\nu^2} \nu_{12} \nu_{23} \nu_{34}) S_{1234} d\omega_{1234} ; \end{aligned}$$

l'égalité (285) permet de simplifier les 4 dernières qui deviennent respectivement

$$(288) \quad \left\{ \begin{array}{l} \int (\nu_{123} - \nu^3) S_{123} d\omega_{123} \quad \int (\nu_{123} - \nu \nu_{12}) S_{1213} d\omega_{123} \quad \int (\nu_{123} - \nu \nu_{23}) S_{1232} d\omega_{123} \\ \int (\nu_{1234} - \nu \nu_{234} - \nu \nu_{123} + \nu^4) S_{1234} d\omega_{1234}. \end{array} \right.$$

Etablissons maintenant les intégrales ramassées les plus simples possibles commençant par l'une des expressions suivantes

$$\begin{aligned}
 (1) \quad & \int \nu_{123} S_{12} S'_{13} d\omega_{123} & (2) \quad & \int \nu_{12} S_{12} S'_{12} d\omega_{12} \\
 (3) \quad & \int \nu_{1234} S_{12} S'_{34} d\omega_{1234} & (4) \quad & \int \nu_{12} S_{121} S'_{12} d\omega_{12} \\
 (5) \quad & \int \nu_{123} S_{121} S'_{23} d\omega_{123} & (6) \quad & \int \nu_{1234} S_{121} S'_{34} d\omega_{1234} \\
 (7) \quad & \int \nu_{123} S_{123} S'_{12} d\omega_{123} & (8) \quad & \int \nu_{1234} S_{123} S'_{24} d\omega_{1234} \\
 (9) \quad & \int \nu_{12345} S_{123} S'_{45} d\omega_{12345}
 \end{aligned}$$

pour la première intégrale nous pouvons prendre comme réponse

$$(289) \quad \int (\nu_{123} - \nu\nu_{13} - \nu\nu_{23} - \nu\nu_{12} + 2\nu^3) S_{12} S'_{13} d\omega_{123}$$

puisque la parenthèse s'annule dès que deux molécules s'écartent, ou, d'après la relation (285),

$$(290) \quad \int (\nu_{123} - \nu\nu_{23}) S_{12} S'_{13} d\omega_{123};$$

l'intégrale (2) est ramassée parce que $S_{12} S'_{12}$ diminue « vite » quand la distance augmente. Il en est de même pour (4). Pour (5) et (7) nous trouvons respectivement les réponses

$$(291) \quad \int (\nu_{123} - \nu\nu_{12}) S_{121} S'_{23} d\omega_{123} \quad \int (\nu_{123} - \nu\nu_{12}) S_{123} S'_{12} d\omega_{123},$$

dont on peut rapprocher les autres intégrales ramassées

$$(292) \quad \int (\nu_{123} - \nu\nu_{12}) S_{121} S'_{13} d\omega_{123} \quad \int \nu_{123} S_{123} S'_{12} d\omega_{123};$$

pour (6) on peut considérer, parce que soit S_{121} , soit la parenthèse s'annulent quand les molécules s'écartent,

$$(293) \quad \int (\nu_{1234} - \nu\nu_{123} - \nu\nu_{124} - \nu_{12}\nu_{34} + 2\nu^2\nu_{12}) S_{121} S'_{34} d\omega_{1234},$$

qui se simplifie d'après (285) en

$$(294) \quad \int (\nu_{1234} - \nu\nu_{123} - \nu\nu_{124} + \nu^2\nu_{12}) S_{121} S'_{34} d\omega_{1234};$$

à (3) correspond après la simplification (285)

$$(295) \quad \int (\nu_{1234} - \nu\nu_{234} - \nu\nu_{134} - \nu\nu_{123} - \nu\nu_{124} + \nu^2\nu_{23} + \nu^2\nu_{13} + \nu^2\nu_{14} \\ + \nu^2\nu_{24} - \nu^4) S_{12} S'_{34} d\omega_{1234},$$

que (287) simplifie encore en

$$\int [\nu_{1234} - \nu^2(\nu_{13} + \nu_{23} + \nu_{14} + \nu_{24}) + 3\nu^4] S_{12} S'_{34} d\omega_{1234};$$

et enfin à (9) correspond

$$(296) \quad \int [\nu_{12345} - \nu(\nu_{1234} - \nu\nu_{124} - \nu\nu_{234}) - \nu(\nu_{1235} - \nu\nu_{125} - \nu\nu_{235}) \\ - \nu\nu_{1245} - \nu\nu_{2345} + \nu^2\nu_{123} - 2\nu^5] S_{123} S'_{45} d\omega_{12345}.$$

De plus, dans une intégrale ramassée, on confond

$$\mathcal{P}_1 \text{ et } \mathcal{P}_2 \text{ avec } \mathcal{P}_3, \quad S_{12} \text{ avec } S_{21}.$$

5° Le point M étant à l'intérieur du fluide, une expression ramassée comme

$$\int (\nu_{123} - \nu^3) S_{123} d\omega_{23}$$

a une valeur constante ; faisons décrire à $d\omega_1$ un certain volume V ; on a sensiblement

$$(297) \quad \int_{\nu} \int (\nu_{123} - \nu^3) S_{123} d\omega_1 d\omega_{23} = V \int (\nu_{123} - \nu^3) S_{123} d\omega_{23};$$

des remarques analogues nous ont déjà souvent servi ; se reporter par exemple à (270).

6° Nous allons maintenant généraliser l'intégrale d'Ornstein et Zernike (116) ou (279). Evaluons par exemple

$$(298) \quad \int (\nu_{1234} - \nu_{123}\nu_4) d\omega_4;$$

le théorème de Liouville donne

$$kT \partial \nu_{1234} / \partial z_4 = (Z + Z_{41} + Z_{42} + Z_{43}) \nu_{1234} + \int \nu_{12345} Z_{45} d\omega_5,$$

en combinant avec (272) il vient

$$kT \partial (\nu_{1234} - \nu_{123}\nu_4) / \partial z_4 = Z(\nu_{1234} - \nu_{123}\nu_4) + (Z_{41} + Z_{42} + Z_{43}) \nu_{1234} \\ + \int (\nu_{12345} - \nu_{123}\nu_{45}) Z_{45} d\omega_5;$$

on multiplie membre à membre par $d\omega_4$ et on intègre dans un cylindre C choisi de manière que M_1, M_2, M_3 se trouvent à l'intérieur et loin de la surface. Il vient alors

$$(299) \quad Z \int (\nu_{1234} - \nu_{123}\nu_4) d\omega_4 = \int \nu_{1234} (Z_{14} + Z_{24} + Z_{34}) d\omega_4,$$

mais on a, toujours d'après le théorème de Liouville

$$kT \partial \nu_{123} / \partial x_1 = (Z + Z_{12} + Z_{13}) \nu_{123} + \int \nu_{1234} Z_{14} d\omega_4$$

$$kT \partial \nu_{123} / \partial x_2 = (Z + Z_{21} + Z_{23}) \nu_{123} + \int \nu_{1234} Z_{24} d\omega_4$$

$$kT \partial \nu_{123} / \partial x_3 = (Z + Z_{31} + Z_{32}) \nu_{123} + \int \nu_{1234} Z_{34} d\omega_4$$

ce qui donne, par combinaison avec (299)

$$Z \int (\nu_{1234} - \nu_{123}\nu_4) d\omega_4 = kT \left(\frac{\partial}{\partial x_1} \nu_{123} + \frac{\partial}{\partial x_2} \nu_{123} + \frac{\partial}{\partial x_3} \nu_{123} \right) - 3Z\nu_{123}.$$

Prenons comme variables dans les dérivations $x, x_2 - x_1, x_3 - x_1$, au lieu de x_1, x_2, x_3 . On a

$$Z \int (\nu_{1234} - \nu_{123}\nu_4) d\omega_4 = kT \partial \nu_{123} / \partial x_1 - 3Z\nu_{123};$$

ou, pour un fluide quasi homogène,

$$(300) \quad \int (\nu_{1234} - \nu_{123}\nu_4) d\omega_4 = kT \nu^2 \beta \partial \nu_{123} / \partial \nu - 3\nu_{123}.$$

Ce résultat va nous permettre d'évaluer l'intégrale typique, d'un usage plus immédiat en optique, $\int \nu_{1234} \mathcal{F}_4 d\nu_4$, où $\mathcal{F}_4$ représente une composante de champ électrique quelconque au point M_4 ; on suppose seulement que la longueur d'onde de ce champ est grande devant les rayons d'actions intermoléculaires. On a identiquement

$$\int \nu_{1234} \mathcal{F}_4 d\omega_4 = \int (\nu_{1234} - \nu_{123} \cdot \nu_{124} / \nu_{12}) \mathcal{F}_4 d\omega_4 + \int \nu_{123} \nu_{124} / \nu_{12} \mathcal{F}_4 d\omega_4;$$

la première parenthèse s'annule dès que M_3 s'écarte de M_4 ; on peut donc remplacer dans l'intégrale correspondante $\mathcal{F}_3$ par $\mathcal{F}_4$; par le même procédé appliqué plusieurs fois, on a

$$\begin{aligned} \int \nu_{1234} \mathcal{F}_4 d\omega_4 &= \int (\nu_{1234} - \nu_{123} \cdot \nu_{124} / \nu_{12}) \mathcal{F}_3 d\omega_4 + \int (\nu_{123} \cdot \nu_{124} / \nu_{12} - \nu_{123} \nu_{14} / \nu) \\ &\quad \mathcal{F}_2 d\omega_4 + \int [\nu_{123} (\nu_{14} - \nu^2) / \nu] \mathcal{F}_1 d\omega_4 + \int \nu \nu_{123} \mathcal{F}_4 d\omega_4; \end{aligned}$$

la dernière intégrale est négligeable, comme (258), pour les problèmes qui nous occupent. La première intégrale du second membre s'écrit par exemple

$$\int [\nu_{1234} - \nu\nu_{123} - \nu_{123}(\nu_{124} - \nu\nu_{12})/\nu_{12}] \mathcal{E}_3 d\omega_4,$$

elle s'évalue donc, comme d'ailleurs les suivantes, à l'aide de la transformation (300). Il vient ainsi

$$(301) \int \nu_{1234} \mathcal{E}_4 d\omega_4 = kT\nu^2\beta \left\{ \mathcal{E}_3 \frac{\partial}{\partial \nu} \nu_{123} - \nu_{123} [(\mathcal{E}_3 - \mathcal{E}_2) \frac{\partial}{\partial \nu} \log \nu_{12} + (\mathcal{E}_2 - \mathcal{E}_1)] \right. \\ \left. - \nu_{123}(\mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_2 + \mathcal{E}_3); \right.$$

deux autres expressions analogues peuvent être obtenues en permutant 1 avec 3 d'une part, 2 avec 3 d'autre part; prenons la moyenne, nous obtenons le résultat symétrique

$$(301) \int \nu_{1234} \mathcal{E}_4 d\omega_4 = \frac{1}{3} kT\nu^2\beta (\mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_2 + \mathcal{E}_3) \frac{\partial}{\partial \nu} \nu_{123} - (\mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_2 + \mathcal{E}_3) \nu_{123}.$$

7° Simplifions (242) d'après le § (4). Il vient

$$(302) \quad \mathbf{P}_1 = \mathbf{P}_1 + \alpha \left(\sum_2 \mathbf{R}_{12} \mathbf{P}_2 - \mathbf{F}_1 \right) + \alpha^2 \left[\sum_2 \mathbf{R}_{121} \mathbf{P}_1 - \int \frac{1}{\nu} \mathbf{R}_{121} \mathbf{P}_1 d\omega_2 \right. \\ + \sum_2 \sum_3 \mathbf{R}_{123} \mathbf{P}_3 - \sum_2 \mathbf{R}_{12} \mathbf{F}_2 - \int \frac{1}{\nu} (\nu_{123} - \nu^3) \mathbf{R}_{123} \mathbf{P}_3 d\omega_{23} \Big] \\ + \alpha^3 \left\{ \sum_2 \mathbf{R}_{1212} \mathbf{P}_2 - \int \frac{1}{\nu} \nu_{12} \mathbf{R}_{1212} \mathbf{P}_2 d\omega_2 + \sum_2 \sum_3 (\mathbf{R}_{1213} \mathbf{P}_3 \right. \\ + \mathbf{R}_{1232} \mathbf{P}_2 + \mathbf{R}_{1231} \mathbf{P}_1) - \sum_2 \mathbf{R}_{121} \mathbf{F}_1 - \sum_2 \int \frac{1}{\nu} \nu_{23} \mathbf{R}_{1232} \mathbf{P}_2 d\omega_2 \\ \left. - \int \frac{1}{\nu} [\nu_{123} \mathbf{R}_{1231} \mathbf{P}_1 + (\nu_{123} - \nu\nu_{12}) \mathbf{R}_{1213} \mathbf{P}_3 + (\nu_{123} - \nu\nu_{23}) \mathbf{R}_{1232} \mathbf{P}_2] d\omega_{23} \right. \\ + \sum_2 \sum_3 \sum_4 \mathbf{R}_{1234} \mathbf{P}_4 - \sum_2 \sum_3 \mathbf{R}_{123} \mathbf{F}_3 - \sum_2 \int \frac{1}{\nu} (\nu_{234} - \nu^3) \mathbf{R}_{1234} \mathbf{P}_4 d\omega_{34} \\ \left. - \int \frac{1}{\nu} (\nu_{1234} - \nu\nu_{123} - \nu\nu_{234} + \nu^4) \mathbf{R}_{1234} \mathbf{P}_4 d\omega_{234} \right\} + \dots$$

Il ne m'a pas paru utile d'introduire les mêmes transformations dans la formule de constante diélectrique. Dans (302) et dans tous les calculs qui suivent il faut confondre α avec sa partie réelle

α_0 : cette approximation va de pair avec celle qui consiste à regarder $\mathcal{E}'$ comme constant dans le volume illuminé et avec celle qui consiste à remplacer U par S dans les termes ramassés.

4. Calcul de la moyenne W_1 . — D'après (264) et étant donné la convention adoptée maintenant pour les sommations, la moyenne à calculer est celle de

$$\sum \mathcal{F}'_1(\mathcal{F}_{11} - \alpha \mathcal{F}_{11} + \alpha^2 \mathcal{F}_{11} + \dots) + \sum \sum y_{12} \mathcal{F}'_2(\mathcal{F}_{11} + \alpha \mathcal{F}_{11} + \alpha^2 \mathcal{F}_{11} + \dots)$$

la moyenne de la première somme est nulle, puisqu'aussi bien c'est la moyenne de

$$\Sigma \mathcal{F}'_1(P_1 - \mathcal{F}_1)$$

qui est évidemment nulle d'après la définition de $\mathcal{F}_1$. Quant à la seconde somme, elle se développe

$$(303) \quad \Sigma \Sigma U_{12} y_{12} \mathcal{F}'_2 + \Sigma \Sigma \Sigma U_{12} y_{13} \mathcal{F}'_3 - \Sigma \Sigma \mathcal{F}_1 y_{12} \mathcal{F}'_2 + \alpha \left\{ \Sigma \Sigma U_{121} y_{12} \mathcal{F}'_2 + \Sigma \Sigma \Sigma U_{121} y_{13} \mathcal{F}'_3 \right. \\ - \Sigma \Sigma y_{13} \mathcal{F}'_3 \int (\nu_{12}/\nu) U_{121} d\omega_2 + \Sigma \Sigma \Sigma U_{123} (y_{12} \mathcal{F}'_2 + y_{13} \mathcal{F}'_3) + \Sigma \Sigma \Sigma \Sigma U_{123} y_{14} \mathcal{F}'_4 \\ - \Sigma \Sigma y_{12} \mathcal{F}'_2 \times \int \nu U_{123} d\omega_3 - \Sigma \Sigma \Sigma y_{14} \mathcal{F}'_4 \int \nu U_{123} d\omega_3 \\ \left. - \Sigma \Sigma y_{14} \mathcal{F}'_4 \int (\nu_{123}/\nu - \nu^2) U_{123} d\omega_{34} \right\} + \dots$$

Il en résulte après quelques changements d'indices

$$W_1 = \int \nu_{12} U_{12} y_{12} \mathcal{F}'_2 d\omega_{12} + \int (\nu_{123} - \nu \nu_{13}) U_{12} y_{13} \mathcal{F}'_3 d\omega_{123} + \alpha \left\{ \int \nu_{12} U_{121} y_{12} \mathcal{F}'_2 d\omega_{12} \right. \\ + \int [(\nu_{123} - \frac{1}{\nu} \nu_{12} \nu_{13}) U_{121} y_{13} \mathcal{F}'_3 + (\nu_{123} - \nu \nu_{12}) U_{123} y_{12} \mathcal{F}'_2 + \nu_{123} U_{123} y_{13} \mathcal{F}'_3] d\omega_{123} \\ + \int (\nu_{1234} - \nu \nu_{124} - \frac{1}{\nu} \nu_{14} \nu_{123} + \nu^2 \nu_{14}) U_{123} y_{14} \mathcal{F}'_4 d\omega_{1234} \left. \right\} + \alpha^2 \left\{ \int \nu_{12} U_{1212} y_{12} \mathcal{F}'_2 d\omega_{12} \right. \\ + \int (\nu_{123} - \frac{1}{\nu} \nu_{12} \nu_{13}) U_{1212} y_{13} \mathcal{F}'_3 d\omega_{123} \\ + \int [(\nu_{123} - \nu \nu_{12}) U_{1213} + (\nu_{123} - \frac{1}{\nu} \nu_{12} \nu_{23}) U_{1232} + \nu_{123} U_{1231}] y_{12} \mathcal{F}'_2 d\omega_{123} \\ + \int \nu_{123} (U_{1213} + U_{1232} + U_{1231}) y_{13} \mathcal{F}'_3 d\omega_{123} + \int [(\nu_{1234} - \frac{1}{\nu} \nu_{14} \nu_{123} - \nu \nu_{124} + \nu_{12} \nu_{14}) U_{1213} \\ + (\nu_{1234} - \frac{1}{\nu} \nu_{14} \nu_{123} - \frac{1}{\nu} \nu_{124} \nu_{23} + \nu_{14} \nu_{23}) U_{1232} + (\nu_{1234} - \frac{1}{\nu} \nu_{14} \nu_{123}) U_{1231}] y_{14} \mathcal{F}'_4 d\omega_{1234} \\ + \int U_{1234} [(\nu_{1234} - \nu \nu_{123} - \frac{1}{\nu} \nu_{12} \nu_{234} + \nu^2 \nu_{12}) y_{12} \mathcal{F}'_2 + (\nu_{1234} - \nu \nu_{123}) y_{13} \mathcal{F}'_3 + \nu_{1234} y_{14} \mathcal{F}'_4] d\omega_{1234} \\ + \int U_{1234} [\nu_{12345} - \nu \nu_{1235} - \frac{1}{\nu} \nu_{125} (\nu_{234} - \nu^3) - \frac{1}{\nu} \nu_{15} (\nu_{1234} - \nu \nu_{234} - \nu \nu_{123} \nu + \nu^4)] y_{15} \mathcal{F}'_5 d\omega_{12345} \left. \right\} \\ + \dots;$$

les limites d'intégrations doivent être précisées à part de la manière suivante : un terme quelconque contient un facteur du type y_{12} qui n'est pas explicité toutes les fois que J se confond avec 1 : les éléments $d\omega_1$ et $d\omega_2$ doivent décrire le volume Ψ ; les autres éléments décrivent tout le volume du fluide. On n'oubliera pas que $\mathcal{E}$ est nul hors du volume illuminé, si bien que $d\omega_2$ en particulier peut ne décrire en fait que le volume V . Les transformations du type (301) donnent immédiatement

$$\begin{aligned}
 (304) \quad W_1 = kT\beta\nu & \left[\int (\nu \frac{\partial}{\partial \nu} - 1) \nu_{12} U_{12} y_{12} \mathcal{E}_2' d\omega_{12} + \alpha \left\{ \int (\nu \frac{\partial}{\partial \nu} - 1) \nu_{12} S_{121} \mathcal{E}_1' d\omega_{12} \right. \right. \\
 & + \int \left[\frac{1}{3} (\mathcal{E}_1' + y_{12} \mathcal{E}_2' + y_{13} \mathcal{E}_3') \nu \frac{\partial}{\partial \nu} \nu_{123} - \frac{1}{3} (\mathcal{E}_1' + y_{12} \mathcal{E}_2') \nu^2 \frac{\partial}{\partial \nu} \nu_{12} - (\nu_{123} - \nu^3) \mathcal{E}_1' \right] U_{123} d\omega_{123} \Big\} \\
 & + \alpha^2 \left\{ \int (\nu \frac{\partial}{\partial \nu} - 1) \nu_{12} S_{1212} \mathcal{E}_1' d\omega_{12} \right. \\
 & + \int \left[\frac{1}{3} (\mathcal{E}_1' + y_{12} \mathcal{E}_2' + y_{13} \mathcal{E}_3') \nu \frac{\partial}{\partial \nu} \nu_{123} - \frac{1}{2} (\mathcal{E}_1' + y_{12} \mathcal{E}_2') \nu^2 \frac{\partial}{\partial \nu} \nu_{12} - \mathcal{E}_1' (\nu_{123} - \nu \nu_{12}) \right] U_{1213} d\omega_{123} \\
 & + \int \left[\frac{1}{3} (\mathcal{E}_1' + y_{12} \mathcal{E}_2' + y_{13} \mathcal{E}_3') \nu \frac{\partial}{\partial \nu} \nu_{123} - \frac{1}{2} (\mathcal{E}_1' + y_{12} \mathcal{E}_2') \nu_{23} \frac{\partial}{\partial \nu} \nu_{12} - \mathcal{E}_1' (\nu_{123} - \nu \nu_{23}) \right] U_{1232} d\omega_{123} \\
 & + \int \left[\frac{1}{3} (\mathcal{E}_1' + y_{12} \mathcal{E}_2' + y_{13} \mathcal{E}_3') \nu \frac{\partial}{\partial \nu} \nu_{123} - \mathcal{E}_1' \nu_{123} \right] U_{1231} d\omega_{123} \\
 & + \int \left[\frac{1}{4} (\mathcal{E}_1' + y_{12} \mathcal{E}_2' + y_{13} \mathcal{E}_3' + y_{14} \mathcal{E}_4') \nu \frac{\partial}{\partial \nu} \nu_{1234} \right. \\
 & - \frac{1}{3} (\mathcal{E}_1' + y_{12} \mathcal{E}_2' + y_{13} \mathcal{E}_3') \nu^2 \frac{\partial}{\partial \nu} \nu_{123} - \frac{1}{2} (\mathcal{E}_1' + y_{12} \mathcal{E}_2') (\nu_{234} - \nu^3) \frac{\partial}{\partial \nu} \nu_{12} \\
 & \left. \left. - \mathcal{E}_1' (\nu_{1234} - \nu \nu_{234} - \nu \nu_{123} + \nu^4) \right] U_{1234} d\omega_{1234} \right\} + \dots \Big];
 \end{aligned}$$

des transformations du type (286) ont éliminé les termes indépendants de β ; dans les intégrales ramassées on a remplacé U par S et y_{12} par 1, dans ces intégrales il y a un certain arbitraire sur l'indice de $\mathcal{E}'$.

Le résultat (304) présente la particularité remarquable de ne comporter aucun terme indépendant de β ; il peut se mettre sous une forme plus avantageuse grâce à l'intervention d'intégrales ramassées convenablement choisies. Remarquons d'abord que

$$\int (\nu \frac{\partial}{\partial \nu} - 1) \nu_{12} U_{12} y_{12} \mathcal{E}_2' d\omega_2 = \int (\nu \frac{\partial}{\partial \nu} - 1) \nu^2 U_{12} y_{12} \mathcal{E}_2' d\omega_2 = \int \nu_{12} U_{12} y_{12} \mathcal{E}_2' d\omega_2 ;$$

d'autre part, grâce à des transformations du type (286),

$$\int \left[\frac{1}{3} (\mathcal{P}_1' + y_{12} \mathcal{P}_2' + y_{13} \mathcal{P}_3') v \frac{\partial}{\partial v} v_{123} - \frac{1}{2} (\mathcal{P}_1' + y_{12} \mathcal{P}_2') v^2 \frac{\partial}{\partial v} v_{12} - \mathcal{P}_1' (v_{123} - v^3) \right] U_{123} d\omega_{213} =$$

$$(v \frac{\partial}{\partial v} - 2) \int (v_{123} - v^3) S_{123} \mathcal{P}_1' d\omega_{123} + \int v_{123} U_{123} y_{13} \mathcal{P}_3' d\omega_{123} ;$$

d'autres transformations analogues permettent d'écrire enfin

$$(305) \quad W_I = kT\beta v \left[\int v_{12} U_{12} y_{12} \mathcal{P}_2' d\omega_{12} + \alpha \left(\int v_{12} U_{12} y_{11} \mathcal{P}_1' d\omega_{12} + \int v_{123} U_{123} y_{13} \mathcal{P}_3' d\omega_{123} \right) \right.$$

$$+ \alpha^2 \left[\int v_{12} U_{1212} y_{12} \mathcal{P}_2' d\omega_{12} + \int v_{123} (U_{1213} y_{13} \mathcal{P}_3' + U_{1232} y_{12} \mathcal{P}_2' + U_{1231} y_{11} \mathcal{P}_1') d\omega_{123} \right.$$

$$\left. \left. + \int v_{1234} U_{1234} y_{14} \mathcal{P}_4' d\omega_{1234} \right] \right.$$

$$+ \dots + \mathcal{P} \mathcal{P}' (v \frac{\partial}{\partial v} - 2) \left\{ \alpha \int v_{12} \mathbf{T}_{21} d\omega_{12} + \alpha \int (v_{123} - v^3) \mathbf{T}_{123} d\omega_{123} + \alpha^2 \int v_{12} \mathbf{T}_{1212} d\omega_{12} \right.$$

$$+ \alpha^2 \int [(v_{123} - v v_{12}) \mathbf{T}_{1213} + (v_{123} - v v_{23}) \mathbf{T}_{1232} + v_{123} \mathbf{T}_{1231}] d\omega_{123}$$

$$\left. \left. + \alpha^2 \int (v_{1234} - v v_{123} - v v_{234} + v^4) \mathbf{T}_{1234} d\omega_{1234} + \dots \right\} + \dots \right]$$

dans les termes soumis à l'opérateur $v \frac{\partial}{\partial v} - 2$ confondons α et α_0 ; alors apparaît, sous la forme que lui donnent les simplifications (286), une série que nous avons déjà vue figurer dans la théorie de la constante diélectrique. D'autre part posons

$$(306) \quad G_1 = v_1 \mathcal{P}_1 \exp(ip y_1) + \alpha \int v_{12} U_{21} \exp(ip y_2) d\omega_2$$

$$+ \alpha^2 \int v_{13} U_{131} \exp(ip y_1) d\omega_3 + \alpha^2 \int v_{123} U_{231} \exp(ip y_2) d\omega_{23} + \dots ;$$

il vient

$$(307) \quad W_I = kT\beta \left\{ x^{-1} \int [G_1 - v_1 \mathcal{P}_1 \exp(ip y_1)] v_1 \mathcal{P}_1' \exp(-ip y_1) d\omega_1 \right.$$

$$\left. + \int v \mathcal{P}_1 \mathcal{P}_1' d\omega_1 \left(2 - v \frac{\partial}{\partial v} \right) \left(\frac{4\pi v^2}{\epsilon - 1} - v/\alpha \right) \right\} ;$$

les éléments $d\omega_1$, $d\omega_2$ décrivent le volume Ψ ; les autres éléments $d\omega_3, \dots$ décrivent tout le fluide.

5. Moyenne W_{Π} et moyenne générale. — W_{Π} est la moyenne de

$$\begin{aligned} & \Sigma\Sigma(U_{12}U_{12}' + y_{12}U_{12}U_{21}') + \Sigma\Sigma\Sigma(U_{12}U_{13}' + y_{12}U_{12}U_{23}' \\ & \quad + y_{13}U_{12}U_{31}' + y_{13}U_{12}U_{32}') + \Sigma\Sigma\Sigma y_{13}U_{12}U_{34}' \\ & - \Sigma\Sigma(U_{12}\mathcal{F}_1' + \mathcal{F}_1U_{12}' + y_{12}U_{12}\mathcal{F}_2' + y_{12}\mathcal{F}_1U_{21}') - \Sigma\Sigma\Sigma(y_{13}U_{13}\mathcal{F}_3' \\ & \quad + y_{12}\mathcal{F}_1U_{23}') + \Sigma\mathcal{F}_1\mathcal{F}_1' + \Sigma\Sigma y_{12}\mathcal{F}_1\mathcal{F}_2', \end{aligned}$$

ce qui donne après quelques transformations

$$\begin{aligned} W_{\Pi} = & 2 \int v_{12} S_{12} S_{12}' d\omega_{12} + 4 \int (v_{123} - v^3) S_{12} S_{13}' d\omega_{123} \\ & + \int [v_{1234} - v^2(v_{13} + v_{14} + v_{23} + v_{24}) + 3v^4] S_{12} S_{34}' d\omega_{1234} \\ & + kT\beta \int d\omega^2 \left(\int v_{12} U_{12} y_{12} d\omega_1 \times \int v_{12} U_{12}' y_{21} d\omega_1 \right); \end{aligned}$$

les termes indépendants de β ne comprennent que des intégrales ramassées dont l'ensemble peut s'écrire encore

$$\begin{aligned} & \frac{1}{10} \int [\mathcal{F}_1\mathcal{F}_1' + 3\mathbf{P}_1 \times \mathbf{P}_1'] d\omega_1 \cdot \left\{ 4 \int v_{12} r^{-6} d\omega_2 + 4 \int (v_{123} - v^3) r_{12}^{-3} r_{23}^{-3} (3 \cos^2 \theta - 1) d\omega_{23} \right. \\ & \quad \left. + \int [v_{1234} - v^2(v_{13} + v_{23} + v_{14} + v_{24}) + 3v^4] r_{12} r_{34}^{-3} (3 \cos^2 \varphi - 1) d\omega_{234} \right\}, \end{aligned}$$

φ est l'angle des deux segments M_1M_2 et M_3M_4 . Je ne crois pas utile d'imprimer les calculs ni les résultats relatifs à W_{Π} qui, sont encore bien plus compliqués, mais qui m'ont servi à contrôler de développement qui suit.

En rassemblant nos différentes moyennes d'après (266) il vient

$$\begin{aligned} (308) \quad 2p^{-4}I = & \int G_1 G_1' d\omega_1 \cdot \left\{ kT\beta [8\pi\alpha v^2(\epsilon - 1)^{-2} \frac{\partial}{\partial v} \epsilon - 1] \right. \\ & \left. + \frac{1}{10} \alpha^2 v^2 [1 + 3(\mathbf{P} \times \mathbf{P}')/\mathcal{E}\mathcal{E}'] [4 \int v_{12} r^{-6} d\omega_2 + \dots] + \dots \right\}. \end{aligned}$$

Interprétons le paramètre G introduit en (306) ; ce paramètre doit apparaître, dans la théorie moléculaire classique, toutes les fois que certaines molécules émettent de la lumière dans un milieu dense. Partons de l'hypothèse suivante : dans un fluide homogène toute molécule qui a son centre dans l'élément $d\omega_1$, que nous supposons très petit devant les dimensions moléculaires, est une source autonome de lumière ; désignons par $\mathbf{P}_1$ le moment électrique qu'elle aurait si elle rayonnait dans le vide ; comme elle est placée en réalité dans un fluide, son rayonnement polarise

les molécules voisines ce qui a pour effet de superposer au moment de polarisation autonome un moment de polarisation induite ; nous admettrons que ce dernier se calcule comme pour une molécule ordinaire. Le champ moyen rayonné dans le vide par la source de lumière serait, au point M_2 ,

$$\mathbf{E}_2 = \nu \mathbf{R}_{21} P d\omega_1 ;$$

vis-à-vis du fluide qui entoure $d\omega_1$ ce champ peut être assimilé à un champ extérieur ; la formule (234) s'applique donc ici et donne la polarisation induite moyenne $P(M)$ cependant que (236) donne en fonction de la polarisation le champ électrique moyen :

$$(236) \quad \mathbf{E}_2 = \mathbf{E}_2 + \int_C \nu \mathbf{R}_{23} P_3 d\omega_3 ;$$

il est facile de voir que

$$p^2 r_0^{-1} G_1 d\omega_1$$

représente, à un facteur constant près modifiant la phase et sans intérêt, la composante suivant O_x du champ électrique envoyé au point d'observation par l'ensemble du fluide sous l'influence de l'élément $d\omega_1$. Remarquons encore qu'à l'intérieur du fluide (234) peut être remplacé par

$$(249) \quad 4\pi\nu \mathbf{P}_2 = (\epsilon - 1)\mathbf{E}_2.$$

Éliminons $\mathbf{E}_2$ entre (249) et (236). Il vient

$$4\pi\nu \mathbf{P}_2 / (\epsilon - 1) = \mathbf{E}_2 + \int \nu \mathbf{R}_{23} P_3 d\omega_3 ;$$

Pour résoudre cette équation, généralisons d'abord l'opérateur $\mathbf{R}_{12}$; celui-ci est fonction de p , et peut se noter $\mathbf{R}_{12}(p)$. Pour les problèmes relatifs à l'intérieur du fluide, il est avantageux de considérer

$$(309) \quad \mathbf{R}_{12}(p\sqrt{\epsilon}) ;$$

nous allons montrer que la polarisation induite moyenne au point M_3 est donnée par

$$(310) \quad \nu \mathbf{R}_{31}(p\sqrt{\epsilon}) \mathbf{Q} d\omega_1,$$

où $\mathbf{Q}$ est un vecteur qui sera déterminé plus loin. L'expression (310) devient infinie quand M_3 se confond avec M_1 ; pour que l'intégrale de (236) ait un sens il ne suffit plus de réserver une alvéole

cylindrique, infiniment petite, interdite à M_3 , autour de M_2 , il faut aussi réserver une alvéole infiniment petite, cette fois-ci sphérique, autour de M_1 . D'autre part, l'intégrale en question peut se transformer en intégrale de surface. Désignons par $\mathcal{F}_{3x}$, $\mathcal{F}_{3y}$, $\mathcal{F}_{3z}$, les composantes suivant les axes du vecteur $\mathbf{P}_3$; la composante suivant O_x de $\mathbf{R}_{23}(p)\mathbf{P}_3$ peut s'écrire

$$\left[\mathcal{F}_{3x}p^2 + \mathcal{F}_{3x}\frac{\partial^3}{\partial x_3^2} + \mathcal{F}_{3y}\frac{\partial^2}{\partial x_3\partial y_3} + \mathcal{F}_{3z}\frac{\partial^2}{\partial x_3\partial z_3} \right] r^{-1} \exp(-ipr), \text{ avec } r = r_{23};$$

comme on a

$$\Delta \mathcal{F}_3 = -p^2 \mathcal{F}_3$$

$$\Delta r^{-1} \exp(-ipr) = -p^2 r^{-1} \exp(-ipr)$$

avec

$$\Delta = \partial^2/\partial x_3^2 + \partial^2/\partial y_3^2 + \partial^2/\partial z_3^2,$$

il vient

$$\begin{aligned} (1 - \varepsilon) \int p^2 \mathcal{F}_{3x} r^{-1} \exp(-ipr) d\omega_3 \\ = \int [r^{-1} \exp(-ipr) \Delta \mathcal{F}_{3x} - \mathcal{F}_{3x} \Delta r^{-1} \exp(-ipr)] d\omega_3, \end{aligned}$$

ce que le théorème de Green permet de transformer en une intégrale de surface

$$\int \{ r^{-1} \exp(-ipr) (\mathbf{grad} \mathcal{F}_{3x} \times \mathbf{n}) - \mathcal{F}_{3x} [\mathbf{n} \times \mathbf{grad} r^{-1} \exp(-ipr)] \} d\sigma - 4\pi \mathcal{F}_{2x}$$

$d\sigma$ est l'élément de surface décrit par le point M_3 , soit la surface qui limite le fluide et le sépare du vide et aussi la surface de l'alvéole sphérique, mais non celle de l'alvéole cylindrique. $\mathbf{n}$ est le vecteur unitaire normal à cette surface, dirigé de l'intérieur du fluide vers l'extérieur. Figure également l'opérateur

$$\mathbf{grad} = \partial/\partial x_3, \partial/\partial y_3, \partial/\partial z_3.$$

On a en outre

$$\int \mathbf{S} \mathcal{F}_{3x} \frac{\partial}{\partial x_3} [\partial r^{-1} \exp(-ipr)/\partial x_3] d\omega_3 = \int [\partial r^{-1} \exp(-ipr)/\partial x_3] (\mathbf{n} \times \mathbf{P}_3) d\sigma$$

en remarquant que

$$\operatorname{div} \mathbf{P}_3 = 0;$$

l'intégrale de surface est nulle sur les alvéoles et concerne seulement la surface du fluide. Ainsi

$$(311) \quad \int_G \mathbf{R}_{23}(p) \mathbf{P}_3 d\omega_3 = 4\pi \mathbf{P}_2 / (\varepsilon - 1) + \int [\mathbf{grad} r^{-1} \exp(-ipr)] (\mathbf{n} \times \mathbf{P}_3) d\sigma \\ + (\varepsilon - 1)^{-1} \int \{ \mathbf{P}_3 [\mathbf{n} \times \mathbf{grad} r^{-1} \exp(-ipr)] \\ - r^{-1} \exp(-ipr) (\mathbf{n} \times \mathbf{grad}) \mathbf{P}_3 \} d\sigma;$$

la surface fluide-vide donne lieu à des phénomènes de réflexion et de réfraction qui sont interprétés par les intégrales correspondant à cette surface. Nous négligerons ici ces phénomènes et par suite les intégrales qui les interprètent grâce au fait que le fluide occupe sensiblement un volume sphérique centré sur M_1 . Seule subsiste une intégrale limitée à la surface de l'alvéole sphérique dont la valeur est

$$- \frac{4}{3} \pi (2\varepsilon + 1) \mathbf{R}_{21}(p) \mathbf{Q} / (\varepsilon - 1);$$

les équations (219) et (236) sont vérifiées en prenant

$$(312) \quad \mathbf{Q} = [(\varepsilon - 1)/4\pi][3/2(\varepsilon + 1)] \mathbf{P}_1$$

Si le point d'observation était dans le fluide, il recevrait suivant Ox le champ électrique

$$(313) \quad 3\nu p^2 \varepsilon r_0^{-1} \mathcal{E}_{1x} d\omega_1 / (2\varepsilon + 1)$$

à un facteur de phase près. Ce point est en fait à l'extérieur du fluide, la conservation de l'énergie nous conduit à multiplier ce champ par $\varepsilon^{1/4}$. Nous n'avons pas à appliquer ici les équations rigoureuses de continuité puisque la réflexion qui accompagne la réfraction est négligée. Ce qui donne finalement à un facteur de phase près

$$(314) \quad G_1 = [3/(2\varepsilon + 1)] \varepsilon^{5/2} \nu \mathcal{E}_{1x},$$

et, en revenant à l'ancienne notation de $\mathcal{E}_x$,

$$(315) \quad \int_V G_1 G'_1 d\omega_1 = [3/(2\varepsilon + 1)]^2 \varepsilon^{5/2} \nu^2 \mathcal{E} \mathcal{E}' V;$$

ce résultat nous montre que l'intensité diffusée est proportionnelle au volume diffusant. Bien entendu V est ici le véritable volume diffusant et non plus le volume purement géométrique défini plus haut.

6. Rapport de Rayleigh. — Pour définir d'une manière générale le rapport auquel est attaché le nom de lord Rayleigh, il faut renoncer à certaines hypothèses restrictives qui ont servi dans les calculs précédents et par contre préciser un élément géométrique du montage expérimental : 1° la lumière incidente peut être suivant les cas la lumière blanche ou de la lumière monochromatique ou une lumière d'une autre composition spectrale ; son état de polarisation peut présenter l'un quelconque des états possibles, en particulier il peut s'agir de lumière naturelle ; 2° la lumière incidente pénètre dans le fluide par une réfraction normale. Rappelons que le volume diffusant est au centre d'une grande sphère de fluide.

On considère : 1° l'éclairement produit par le faisceau incident, avant qu'il ne pénètre dans le fluide, sur un écran normal ; 2° le volume diffusant, désigné ci-dessus par V ; 3° l'intensité, dans la direction d'observation, de la source lumineuse constituée par le volume diffusant et observée soit avec un nicol analyseur soit sans nicol. Les deux grandeurs photométriques pourront être exprimées soit avec les unités énergétiques soit dans un système d'unités physiologiques.

Le rapport de Rayleigh est par définition le quotient
(316) $\mathfrak{R} = \text{intensité} / (\text{volume} \times \text{éclairement}) ;$

sa valeur numérique dépend de l'unité de longueur : nous adopterons le centimètre. Le rapport s'exprime alors en cm^{-1} .

Les recherches précédentes aboutissent à une expression théorique de ce rapport avec les hypothèses et conventions suivantes : lumière incidente monochromatique polarisée rectilignement ; fluide constitué de molécules monoatomiques et isotropes soumis à la statistique classique ; observation à travers un nicol analyseur ; les pertes par réflexion sont négligées.

La formule (308) donne l'intensité diffusée exprimée en fonction de $\mathfrak{R}'V$ par l'intermédiaire de (315).

Soit E la composante du champ électrique incident parallèle à Ox ; on a, en négligeant les pertes par réflexion,

$$(317) \quad \sqrt{2}\mathfrak{R}' = [(\varepsilon - 1)/4\pi]^2 \varepsilon^{-1/2} EE'$$

cependant que l'éclairement dans la section droite du faisceau est mesuré par le produit scalaire

$$(318) \quad \frac{1}{2} \mathbf{E} \times \mathbf{E}' ;$$

je rappelle que Oy est la direction d'observation, Ox la direction du vecteur électrique de l'onde recueillie à travers le nicol ; désignons par U l'angle du vecteur $\mathbf{E}$ avec le plan xOz , par V l'angle formé par la projection normale de ce vecteur sur ce plan avec Ox — la notation V pour représenter un volume n'est plus utilisée dans les lignes suivantes. On a

$$(319) \quad EE' = \cos^2 U \cdot \cos^2 V \cdot (\mathbf{E} \times \mathbf{E}')$$

et par suite, en désignant par H l'expression complexe, indépendante du montage, autrement dit des angles U et V ,

$$(320) \quad \nu^{-2} \left\{ 4 \int \nu_{12} r^{-6} d\omega_2 + 4 \int (\nu_{123} - \nu^3) r_{12}^{-3} r_{13}^{-3} (3 \cos^2 \theta - 1) d\omega_{23} \right. \\ \left. + \int [\nu_{1234} - (\nu_{13} + \nu_{14} + \nu_{23} + \nu_{24}) + 3\nu^4] r_{12}^{-3} r_{34}^{-3} (3 \cos^2 \varphi - 1) d\omega_{234} \right\},$$

il vient

$$(321) \quad \Re(U, V) = \pi^2 \lambda^{-4} [3\varepsilon / (2\varepsilon + 1)]^2 \left\{ \cos^2 U \cos^2 V k T [8\pi \alpha \nu \partial \varepsilon / \partial P - \beta(\varepsilon - 1)^2] \right. \\ \left. + 1/10 (\cos^2 U \cos^2 V + 3) \alpha^2 (\varepsilon - 1)^2 H \right\};$$

cette formule n'est pas absolument rigoureuse : le terme qui contient H n'est que le premier d'une série entière en α dont les autres termes ont été négligés en raison de la petitesse de α . Je me suis assuré d'ailleurs que la formule (321) ne change pas de forme lorsqu'on tient compte aussi du deuxième terme : le facteur caractéristique

$$\cos^2 U \cos^2 V + 3$$

susbiste ; H est remplacé par une expression plus complexe qui dépend maintenant linéairement de α , mais qui ne dépend toujours pas de U et de V : la relation (321) peut donc être regardée comme très satisfaisante, il est seulement un peu sommaire de se contenter de mettre H sous la forme (320).

Il est commode pour discuter la formule (321) de considérer le faisceau incident comme fixe : des changements dans les angles U et V correspondent à une modification dans l'orientation des axes Oy et Ox ; en particulier une rotation de l'analyseur, autrement dit une rotation de Ox autour de Oy , est mesurée par V ; on voit alors qu'il y a lieu de séparer dans (321) deux termes, l'un est

$$(322) \quad 0,3\pi^2 \lambda^{-4} [3\alpha(\varepsilon - 1)\varepsilon / (2\varepsilon + 1)]^2 H$$

auquel correspond de la lumière complètement dépolarisée et diffusée avec la même intensité dans toutes les directions. Naturellement H est nécessairement positif. L'autre terme est

$$(323) \quad \pi^2 \lambda^{-4} [3\varepsilon/(2\varepsilon + 1)]^2 \cos^2 U \cos^2 V \{ kT[8\pi\alpha\nu\partial\varepsilon/\partial P - \beta(\varepsilon - 1)^2] + 0,1\alpha^2(\varepsilon - 1)^2 H \},$$

il lui correspond de la lumière complètement polarisée ; la direction du vecteur électrique s'obtient en projetant le vecteur électrique $\mathbf{E}$ de l'onde incidente sur le plan xOy ; la répartition dans l'espace de l'intensité lumineuse est la même que s'il s'agissait d'une molécule isolée isotrope rayonnant sous l'influence du champ extérieur $\mathbf{E}$. Supprimons le nicol analyseur ; le rapport $\mathfrak{R}$ prend pour expression

$$(324) \quad \mathfrak{R}(U, 0) + \mathfrak{R}(U, \pi/2) = \pi^2 \lambda^{-4} [3\varepsilon/(2\varepsilon + 1)]^2 \{ \cos^2 U kT[8\pi\alpha\nu\partial\varepsilon/\partial P - \beta(\varepsilon - 1)^2] + 0,1(\cos^2 U + 6)\alpha^2(\varepsilon - 1)^2 H \};$$

le flux total Φ rayonné par l'unité de volume sous l'influence de l'éclairement unité s'en déduit

$$(325) \quad \Phi = \frac{8}{3} \pi^2 \lambda^{-4} [3\varepsilon/(2\varepsilon + 1)]^2 \{ kT[8\pi\alpha\nu\partial\varepsilon/\partial P - \beta(\varepsilon - 1)^2] + \frac{22}{15} \alpha^2(\varepsilon - 1)^2 H \};$$

Φ est en même temps le coefficient d'absorption apparent qui permet de prévoir l'affaiblissement du faisceau incident dû à la diffusion par la formule, dont les notations sont faciles à comprendre,

$$\Phi_2 = \Phi_1 \exp(-\Phi x).$$

Dans les montages expérimentaux courants la lumière incidente est naturelle et se propage normalement à Oy . Le rapport de Rayleigh avec analyseur ne dépend alors que de l'angle V ; son expression est

$$(326) \quad \mathfrak{R}(V) = \frac{1}{2} [\mathfrak{R}(U, V) + \mathfrak{R}(U + \pi/2, V)] = \frac{1}{2} [\mathfrak{R}(0, V) + \mathfrak{R}(\pi/2, V)],$$

sa valeur maximum correspond à $V = 0$:

$$(327) \quad \mathfrak{R}(0) = \frac{1}{2} \pi^2 \lambda^{-4} [3\varepsilon/(2\varepsilon + 1)]^2 \{ kT[8\pi\alpha\nu\partial\varepsilon/\partial P - \beta(\varepsilon - 1)^2] + 0,7\alpha^2(\varepsilon - 1)^2 H \};$$

sa valeur minimum correspond à $V = \pi/2$;

$$(328) \quad \Re(\pi/2) = 0,3\pi^2\lambda^{-4}[3\alpha(\varepsilon - 1)\varepsilon/(2\varepsilon + 1)]^2H ;$$

le rapport de Rayleigh relatif à l'observation sans analyseur est

$$(329) \quad \Re = \Re(0) + \Re(\pi/2) = \frac{1}{2}\pi^2\lambda^{-4}[3\varepsilon/(2\varepsilon + 1)]^2\{kT[8\pi\alpha\nu\partial\varepsilon/\partial P - \beta(\varepsilon - 1)^2] + 1,3\alpha^2(\varepsilon - 1)^2H\} ;$$

prises chacune à part les trois dernières formules ne sont guère vérifiables en raison de la difficulté d'estimer H ; mais l'expérience donne le rapport de dépolarisation

$$(330) \quad \Delta = \Re(\pi/2) : \Re(0) ;$$

le système d'équations (327), (328), (330) se résout par rapport à H après élimination de $\Re(\pi/2)$ et de $\Re(0)$; l'expression obtenue est portée dans (329), ce qui met $\Re$ sous la forme

$$(331) \quad \Re = \frac{1}{2}\pi^2\lambda^{-4}[3\varepsilon/(2\varepsilon + 1)]^2kT[8\pi\alpha\nu\partial\varepsilon/\partial P - \beta(\varepsilon - 1)^2]\frac{6 + 6\Delta}{6 - 7\Delta} ;$$

cette relation se simplifie lorsque le fluide est modérément dense parce qu'alors il est légitime d'employer la formule de Lorenz-Lorentz pour calculer $\partial\varepsilon/\partial P$. Par dérivation membre à membre, cette formule donne

$$(332) \quad 8\pi\alpha\nu\partial\varepsilon/\partial P = 2\beta(\varepsilon - 1)^2 ;$$

le rapport de Rayleigh pour un fluide modérément dense se formule donc

$$(333) \quad \Re = \frac{1}{2}\pi^2\lambda^{-4}[3(\varepsilon - 1)\varepsilon/(2\varepsilon + 1)]^2kT\beta\frac{6 + 6\Delta}{6 - 7\Delta} ;$$

enfin, pour un fluide peu dense, c'est-à-dire dont la molécule occupe un volume comparable à 22,4 dm³, ε est très voisin de 1, H négligeable, ce qui permet d'écrire

$$(334) \quad \Delta = 0 \quad \text{et} \quad \Re = \frac{1}{2}\pi^2\lambda^{-4}(\varepsilon - 1)^2kT\beta ;$$

naturellement des simplifications analogues peuvent être apportées à (321) et aux autres équations qui en dérivent.

Il n'est pas nécessaire d'épiloguer longuement sur la comparaison entre la formule théorique (331) et les formules qui résultèrent de travaux antérieurs : Rocard a ruiné les différentes formules fondées sur la théorie phénoménologiste d'Einstein et je ne puis mieux faire que de renvoyer soit à son mémoire [1] soit à l'ouvrage de Cabannes et Rocard [2], p. 214, pour l'étude critique de ces

anciennes formules. Rocard a ensuite remis en honneur une formule donnée d'abord par Vessot King ; la théorie, après avoir subi quelques modifications, se résume dans les relations (334) : Vessot King avait mis le coefficient de compressibilité adiabatique à la place du coefficient isotherme ; Rocard, en s'appuyant, sur une analyse insuffisamment moléculaire d'Ornstein et Zernike, multipliait β par un facteur correctif ; en dernier lieu Cabannes [2, p. 230], qui utilisait cette fois une partie tout à fait solide de l'analyse des mêmes auteurs, analyse résumée par (279), a montré qu'il n'y avait pas à multiplier β par un tel facteur et a mis la théorie sous la forme définitive (334). L'ancienne et la nouvelle théorie sont équivalentes pour un gaz peu dense.

Dans nos calculs le système (334) apparaît comme une première approximation lorsque le second membre de (256) est limité à son premier terme ; j'ai indiqué après l'équation (262) pourquoi cette approximation est insuffisante. Rocard avait déjà cherché à supprimer en partie ce défaut dans sa théorie du champ moléculaire [2, p. 265] ; ses calculs reposaient sur des considérations intuitives quant à la structure des liquides : l'intuition doit céder le pas devant une déduction rigoureuse lorsque celle-ci est possible, même si la compréhension des phénomènes est dès lors moins directe. La déduction n'a pas été correcte du premier coup : j'ai d'abord publié [61] des conclusions inexactes dues à une mauvaise interprétation des termes qui ont été rassemblés ensuite pour constituer la série G_1 (306). En particulier l'affirmation simple énoncée primitivement : « les interactions moléculaires ne dépolarisent en aucun cas la lumière », est fautive ; elle se traduisait par

$$\Delta = 0.$$

Le rapport de Rayleigh en lumière incidente naturelle (329) est la somme de deux termes, l'un entièrement calculable, auquel correspond de la lumière diffusée complètement polarisée ; l'autre, incomplètement calculable, auquel correspond de la lumière fortement dépolarisée dans le rapport exactement connue 6/7. Grâce à cette particularité, nous sommes parvenu à la formule (331) entièrement calculable où figure le facteur caractéristique

$$(335) \quad (6 + 6\Delta)/(6 - 7\Delta).$$

Le même fait se présente dans le calcul de la diffusion de la lumière par un gaz à molécules anisotropes donné d'abord par Cabannes [62] à la suite de la théorie de Rayleigh de la diffusion par une molécule anisotrope isolée [63], calcul qui reste satisfaisant avec la théorie ondulatoire. Dans ce cas, le rapport de Rayleigh se compose aussi de deux termes : l'un, dû aux fluctuations en densité, correspond à de la lumière diffusée complètement polarisée ; l'autre, dû aux rotations, correspond à de la lumière fortement dépolarisée. Le rapport de dépolarisation relatif à ce second terme est de 6/7 si la molécule est constituée d'atomes isotropes. Il en résulte que le facteur (335) apparaît aussi dans l'expression suivante du rapport $\mathfrak{R}$ pour les gaz peu denses anisotropes

$$(336) \quad \mathfrak{R} = \frac{1}{2} \pi^2 \lambda^{-4} (\epsilon - 1)^2 k T \beta (6 + 6\Delta) / (6 - 7\Delta).$$

En rapprochant (336) de (331) on voit que la même formule générale (331) s'applique :

1° aux fluides, denses ou non, à molécules isotropes.

2° aux fluides peu denses à molécules isotropes ou anisotropes.

Nous essaierons d'extrapoler et de vérifier si elle s'applique également aux fluides denses à molécules anisotropes au risque, il est vrai, de prêter le flanc, entre autres, aux critiques formulées à la fin du chap. IV, 1. Le paramètre α sera alors considéré comme la polarisabilité moléculaire globale. Je rappelle que l'ancienne théorie sans champ moléculaire aboutissait, pour les liquides à molécules anisotropes, à la même formule (336) que pour les gaz.

L'aspect thermodynamique de (331) est remarquable : il y a lieu de se demander si quelque démonstration élégante purement thermodynamique et nullement statistique permettrait d'y parvenir directement : c'est là une question qui restera à examiner, il est évident toutefois que la thermodynamique est incapable de donner seule l'expression (330) du rapport de dépolarisation.

7. Application au Benzène et à l'Eau. — Nous avons obtenu l'expression du rapport de Rayleigh :

$$(331) \quad \mathfrak{R} = 27 \pi^2 \lambda^{-4} [\epsilon / (2\epsilon + 1)]^2 k T [8 \pi \alpha \nu \partial \epsilon / \partial P - \beta (\epsilon - 1)^2] \frac{1 + \Delta}{6 - 7\Delta}$$

avec les hypothèses suivantes : la lumière incidente et monochromatique, non polarisée, l'angle de diffusion est de 90° ; le volume

diffusant est au centre d'une sphère beaucoup plus grande de fluide ; le milieu d'observation est le vide ; l'observation a lieu sans analyseur, elle élimine le spectre Raman. Les molécules sont de structure simple, toutes identiques, de préférence monoatomiques. Le fluide est en équilibre thermodynamique. La longueur d'onde de la lumière incidente est grande devant les dimensions moléculaires. Voici les notations

λ longueur d'onde dans le vide,

ε carré de l'indice de réfraction,

k ou R/N_0 , constante de Boltzmann,

T température absolue,

α polarisabilité d'une molécule,

ν nombre de molécules dans l'unité de volume,

P pression,

$\partial\varepsilon/\partial P$ dérivée à température constante,

Δ rapport de dépolarisation mesuré en lumière incidente naturelle après exclusion de l'effet Raman.

Le paramètre α se déduit de la mesure de l'indice de réfraction par rapport au vide du fluide à l'état de gaz peu dense ; la molécule gramme occupant par exemple un volume de 22,4 dm³, à l'aide de la formule de Lorenz-Lorentz, qui s'écrit pour un tel gaz

$$\sqrt{\varepsilon} - 1 = 2\pi\alpha\nu$$

éliminons α ; calculons une fois pour toute le produit

$$27\pi^2 k,$$

il vient :

$$(337) \quad \mathfrak{R} = 3,61 \cdot 10^{-4} \cdot \lambda^{-4} \frac{n^4}{(2n^2 + 1)^2} T \left[8n \frac{n_g - 1}{M} V d \frac{\partial n}{\partial P} - 2(n^2 - 1)^2 \right] \frac{1 + \Delta}{6 - 7\Delta}$$

avec les nouvelles notations suivantes :

n indice de réfraction du fluide en expérience,

d sa densité,

n_g indice de réfraction par rapport au vide du fluide à l'état de gaz peu dense,

V volume moléculaire pendant la mesure de n_g ,

M masse moléculaire.

Les unités sont les suivantes :

λ microns,

P atmosphères,

$\mathfrak{R}$ cm⁻¹.

Dans le cas d'un gaz modérément comprimé, par exemple l'argon comprimé à cent atmosphères, à la température ordinaire, il est légitime de calculer $\partial n/\partial P$ en dérivant membre à membre la relation de Lorenz-Lorentz. Le rapport de Rayleigh est alors donné par (333), qui s'écrit avec les nouvelles notations

$$(338) \quad \Re = 3,61 \cdot 10^{-4} \cdot \lambda^{-4} [(n^2 - 1)n^2/(2n^2 + 1)]^2 T^\beta \frac{1 + \Delta}{6 - 7\Delta};$$

enfin, pour un gaz voisin des conditions normales de température et de pression, l'expression de $\Re$ se simplifie encore et prend la forme classique

$$(339) \quad \Re = 0,401 \cdot 10^{-4} \cdot \lambda^{-4} (n^2 - 1)^2 T^\beta \frac{1 + \Delta}{6 - 7\Delta}.$$

La signification exacte de $\Re$ et de Δ doit être soulignée. Nous supposons toujours que la lumière incidente est monochromatique. La lumière diffusée par un fluide quelconque, monoatomique ou non, est complexe et comprend des radiations de longueurs d'ondes différentes correspondant : 1° à l'agitation thermique ; 2° aux rotations des molécules s'il y en a ; 3° aux oscillations intermoléculaires ; 4° aux vibrations intramoléculaires. De ces radiations les unes ont une fréquence nettement distincte de celle de la radiation incidente : ce sont les radiations Raman ; les autres forment au voisinage de la radiation incidente un spectre dont la largeur en nombre d'ondes par centimètre ne dépasse pas 300 cm^{-1} pour les molécules assez grosses que sont les molécules organiques ordinaires ; l'ensemble en sera désigné sous le nom de radiation Rayleigh. La nomenclature ainsi adoptée est purement expérimentale, elle laisse de côté la distinction entre radiations cohérentes et radiations incohérentes à laquelle conduit la théorie ondulatoire. Dans un gaz peu dense les vibrations intermoléculaires sont absolument négligeables. Le spectre Rayleigh résulte de l'agitation thermique et des rotations. Le spectre Raman de vibrations intramoléculaires a une intensité proportionnelle, à peu près, à la densité ; il est assez faible dans un gaz pour qu'on puisse attribuer au rayonnement Rayleigh seul les valeurs de $\Re$ et de Δ mesurées sur la diffusion globale.

Dans un liquide, il y a des vibrations intermoléculaires ; elles ne se distinguent d'ailleurs pas d'une manière tranchée des mouvements plus désordonnés désignés sous le nom d'agitation

thermique. La formule (331) n'a de chance de s'appliquer à un liquide que si les vibrations intermoléculaires ont des fréquences de même ordre de grandeur que les fréquences de rotation dans les gaz, de manière à donner une diffusion qui s'incorpore au spectre Rayleigh, comme c'est d'ailleurs le cas pour l'agitation thermique, proprement dite. L'eau est jusqu'à présent la seule substance usuelle vraiment suspecte à cet égard avec ses bandes de vibrations intermoléculaires, d'ailleurs pas très intenses, qui correspondent aux fréquences (Magat [5])

$$60 \quad 176 \quad 500 \quad 700 \text{ cm}^{-1};$$

l'eau est évidemment à part en raison du faible volume de ses molécules et de leur fort moment électrique. Ainsi, pour presque tous les liquides purs les responsabilités des vibrations et des mouvements moléculaires dans la diffusion se classent simplement : le spectre Raman se rattache aux fréquences intramoléculaires ; le spectre Rayleigh aux divers aspects de l'agitation thermique. La classification est la même que pour les gaz, mais pour les liquides la diffusion Raman n'a pas une intensité négligeable.

A la suite de ces remarques, nous admettrons que les valeurs de $\Re$, et de Δ qui figurent dans nos formules sont celles qui correspondent au spectre Rayleigh. Il convient de noter que les vues précédentes négligent la diffusion qui résulte de transitions intramoléculaires entre états dégénérés de même niveau énergétique, diffusion qui s'ajoute au spectre Rayleigh (voir [9], p. 223).

La formule (339) pour un gaz peu dense a été contrôlée à différents points de vue ; le lecteur se reportera pour cette question à la conférence rapport de Cabannes [2]. Il n'y a pas de mesures sur un gaz comprimé : une telle étude reste à faire et permettrait de discuter la validité du facteur

$$[(n^2 - 1)n^2/(2n^2 + 1)]^2$$

dans la formule (338).

Reste le cas des liquides. Aucune mesure n'a été faite sur un liquide monoatomique, il n'y a donc actuellement aucun moyen de contrôler la relation (331) ou (337) dans son domaine de stricte validité théorique. Nous allons essayer d'appliquer cette relation à d'autres liquides ; fort peu de liquides malheureusement sont utilisables parce que (337) fait intervenir un assez grand nombre

de paramètres qui n'ont été tous mesurés sur la même substance qu'exceptionnellement.

Les données ne manquent pas sur les indices de réfraction, du moins à la température ordinaire ; la dispersion est connue. Les valeurs de la densité également. Le coefficient de compressibilité β a souvent été mesuré ; il dépend fortement des limites de pression entre lesquelles a été comprimé le liquide ; les anciennes mesures doivent être extrapolées pour une variation faible de pression de manière à aboutir réellement au calcul d'un coefficient différentiel. Les mesures de Tyrer [64] suppriment heureusement cette complication, elles vont depuis 0° jusque vers 80 ou 120° suivant les liquides.

L'indice de réfraction par rapport au vide n_c du fluide observé à l'état gazeux n'a été mesuré que pour les fluides les plus simples. Les nombres publiés correspondent généralement à un volume moléculaire V de 22,4 dm³. Les mesures successives données par un même auteur (Lowery [69]) ne sont pas très concordantes : $n_c - 1$ n'est peut-être pas connu avec une précision supérieure à 1 %. La dispersion n'a pas toujours été étudiée.

Le paramètre différentiel $\partial n / \partial P$ n'a été mesuré qu'à la température ordinaire ; les valeurs trouvées sont inférieures de 20 à 30 % aux nombres qui résultent de la différentiation de la formule de Lorenz-Lorentz. Ces mesures sont dues à Zehnder, Röntgen et Zehnder [65], Himstedt et Wertheimer [66], Eisele [67] ; elles ont souvent été accompagnées de l'étude de la dispersion, malheureusement dans un domaine de fréquences un peu restreint.

Le rapport de dépolarisation Δ et le rapport de Rayleigh $\mathfrak{R}$ doivent être mesurés en principe avec un monochromateur exact sur le faisceau incident et avec un monochromateur relatif à la même zone spectrale, mais moins rigoureux, sur le faisceau émergent. La faible intensité des faisceaux diffusés ne permet pas de s'astreindre à ces deux précautions. Il y a deux types de mesures : dans les unes, on se contente d'examiner la lumière diffusée à l'aide d'un spectrographe à prismes dont la fente est assez large : le spectre de fluorescence peut gêner ; avec une source de lumière comme l'arc au mercure, le spectre Raman n'est un inconvénient que s'il présente par malheur des raies dans le domaine de radiations examinées. Dans d'autres mesures une série d'écrans colorés forment un monochromateur approximatif qui peut être disposé

successivement sur le faisceau incident et sur le faisceau diffusé : si avec les deux dispositions les mesures de Δ et de $\mathfrak{R}$ donnent le même résultat, l'effet Raman et la fluorescence ont un effet négligeable ; au cas contraire la mesure ne peut être utilisée sans complications : c'est là la méthode du déplacement de l'écran, qui convient pour le benzène d'après Turner [68] et pour bien d'autres hydrocarbures d'après Canals et Peyrot [70] — les observations de Canals et Peyrot ne concernent que Δ .

Nous devons des mesures de Δ au spectrographe à Raman, Venkateswaran, Ranganadham, Krishnan et Sircar, Mitra [71] et à Rousset [59]. Pour le sulfure de carbone par exemple, les résultats varient entre 0,65 (Ranganadham) et 0,62 (Rousset) : les valeurs correspondantes du facteur (340) $(1 + \Delta)/(6 - 7\Delta)$ diffèrent de 15 %. Notons l'importance du monochromateur ; Rousset [72] trouve, pour le tétrachlorure de carbone en diffusion totale, le rapport 0,051 et, pour le spectre Rayleigh seul, le rapport 0,033 ; les valeurs correspondantes du facteur (340) diffèrent de plus de 10 %.

Un grand nombre de mesures de $\mathfrak{R}$ sont antérieures à 1926 et par suite antérieures à l'étude de l'effet Raman. Elles sont peu concordantes et furent souvent effectuées sans aucun dispositif monochromateur. Une autre cause d'erreur a sans doute été aussi une élimination insuffisante des lumières parasites. Ces mesures ont été discutées dans la conférence — rapport de Cabannes [2, p. 175]. Comme mesures plus récentes et répondant à nos desideratas, il n'y a guère à citer que : 1° l'étude très minutieuse du benzène par Turner [68], au voisinage de 23°, $\mathfrak{R}$ et Δ sont mesurés pour un grand nombre de longueurs d'onde avec déplacement de l'écran ; les mesures de $\mathfrak{R}$ se sont que des mesures relatives ; 2° les mesures de Peyrot [73], dont le détail n'est pas encore publié. Peyrot utilise la longueur d'onde 4358Å°, complète les mesures de Turner par une mesure absolue de $\mathfrak{R}$ pour le benzène, mesure $\mathfrak{R}$ et Δ pour une dizaine de liquides à la température ordinaire et confirme les mesures anciennes qui paraissaient les plus correctes, celles de Martin et Lehrman, sur l'éther et de Cabannes et Daure sur le benzène, 3° l'étude de la variation de $\mathfrak{R}$ avec la température par Jogarao, dont il sera reparlé plus loin.

Il résulte du résumé précédent que le benzène est la substance

la mieux connue. Nous allons utiliser les données qui le concernent pour essayer de contrôler la formule (337). Les données relatives à Δ , que Turner et Krishnan ont trouvé sans dispersion, sont les suivantes :

Cabannes et Garnier (lumière totale).....	0,41
Turner (déplacement de l'écran)	0,415 à 23°
Peyrot	0,42
Venkateswaran)	0,42
Ranganadham.)	0,425
Rousset)	0,44
Krishnan)	0,455
monochromateur à prismes	
Ramachandra Rao (lumière totale)	0,44 à 10°
	0,44 à 40°;

Ces deux dernières mesures sont mentionnées pour souligner l'absence d'effet de la température dans l'intervalle qui intéresse l'ensemble des mesures des autres auteurs. L'emploi du monochromateur à prismes est sans doute plus difficile que l'emploi d'un écran absorbant, sans être beaucoup plus sûr ; nous retiendrons donc surtout les mesures par déplacement de l'écran, et en particulier la mesure de Turner parce qu'elle a porté sur la longueur d'onde $0,589\mu$ à laquelle sont limitées certaines de nos autres données. Turner employait l'ingénieuse méthode de superposition qui augmente l'intensité des faisceaux observés et permet des mesures visuelles.

Peyrot donne pour le benzène

$$\Re = (34,8 \pm 2,3) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1} \quad \text{avec} \quad \lambda = 4358\text{\AA} \quad T = 297^\circ \text{ abs. ;}$$

la variation de $\Re$ avec la longueur d'onde publiée par Turner permet de calculer alors

$$\Re = 7,80 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1} \quad \text{avec} \quad \lambda = 5890\text{\AA} \quad T = 297^\circ \text{ abs.}$$

l'effet de la température étudié par Ramachandra Rao donne ensuite

$$\Re = 7,65 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1} \quad \text{avec} \quad \lambda = 5890\text{\AA} \quad T = 293^\circ \text{ abs.}$$

Les autres données sont les suivantes

$$\begin{aligned} n &= 1,501 & \partial n / \partial P &= 50,6 \cdot 10^{-6} & n_g &= 1,00182 \\ d &= 0,879 & \beta &= 95,30 \cdot 10^{-6} & \Delta &= 0,415 ; \end{aligned}$$

l'ancienne formule de Vessot King conduit dans ces conditions à

$$\Re = 6,7 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$$

et la formule (337)

$$\mathfrak{R} = 8,75 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1};$$

le résultat relatif à l'ancienne formule est plus près de l'expérience qu'il ne résultait du calcul de Cabannes [2, p. 237] parce que le coefficient de compressibilité adopté dans ce calcul était un peu trop petit.

Malgré l'accord apparent ci-dessus, la formule de Vessot-King n'est pas vérifiée pour le benzène parce que l'accord se ne maintient pas pour d'autres longueurs d'ondes. Quant à la formule (337), si elle semble ici un peu moins exacte que celle de Vessot-King, il faut remarquer toutefois que la différence entre le nombre théorique et le nombre expérimental reste inférieure à la limite d'erreur prévisible ; l'effet de la longueur d'onde est étudié au paragraphe suivant.

Nous avons encore les données voulues pour appliquer la formule (337) à l'eau ; ces données sont les suivantes

$$T = 293^{\circ} \text{ abs. } \lambda = 4358 \text{ Å } n = 1,340 \quad n_g = 1,000261 \quad \beta = 45,90 \cdot 10^{-6} \\ \partial n / \partial P = 15,45 \cdot 10^{-6} \text{ (extrapolé) } \quad \Delta = 0,088 \text{ (Peyrot [73]) ;}$$

les résultats sont pour le rapport de Rayleigh :

expérimental	$1,84 \cdot 10^{-6}$
formule de Vessot-King	$1,92 \cdot 10^{-6}$
formule (337)	$2,23 \cdot 10^{-6}$;

cette fois la formule (337) est inacceptable. Nous manquons de données pour appliquer (337) aux autres liquides étudiés par Peyrot : quant à la formule de Vessot-King, elle semble convenir pour onze d'entre eux, presque tous polaires ; elle ne convient pas pour les trois autres, c'est-à-dire le benzène, le toluène et le méta-xylène pour lesquels elle conduit à des nombres trop faibles [73].

8. Variation du rapport de Rayleigh avec la longueur d'onde et la température. — Pour étudier la variation du rapport $\mathfrak{R}$ en fonction de la longueur d'onde λ , c'est-à-dire la dispersion de $\mathfrak{R}$, il est commode de poser

$$\mathfrak{R} = \lambda^{-4} f(\lambda) ;$$

une première approximation consiste alors à regarder $f(\lambda)$ comme indépendant de la longueur d'onde. Dans le cas de l'air, cette

approximation est justifiée expérimentalement par l'étude du bleu du ciel et théoriquement en raison de la faible dispersion de l'indice de réfraction de ce gaz.

A propos des liquides, nous disposons des mesures de Rousset [59] et des mesures de Turner [68]. Rousset a étudié certains mélanges binaires au voisinage de leur point critique de dissolution, à une température légèrement différente de la température critique; les mélanges binaires sont sans doute très analogues aux corps purs, mais ils diffusent plus de lumière, ce qui facilite les mesures. D'ailleurs, au lieu de mesurer le rapport $\mathfrak{K}$ lui-même et pour ne pas être gêné par la diffusion secondaire, Rousset mesurait le coefficient d'absorption du mélange : ce coefficient a la même dispersion que $\mathfrak{K}$. Au total les mesures de Rousset, exécutées pour les trois radiations visibles de l'arc au mercure, confirment l'idée que $f(\lambda)$ ne dépend pas considérablement de la longueur d'onde.

Turner n'a étudié que le benzène : ses mesures de $\mathfrak{K}$ ont porté sur un grand nombre de longueurs d'onde depuis $0,370\mu$ jusqu'à $0,644\mu$. Le tableau suivant résume l'essentiel des résultats, régularisés par un graphique :

λ	$f(\lambda)/f(546)$
400 m μ	1,50
450	1,30
500	1,12
546	1
600	1,00
640	1,04 ;

l'erreur sur f est inférieure à 5 %. Cette fonction passe par un minimum voisin de 0,98 en valeur relative pour une longueur d'onde qui est à peu près $570\text{ m}\mu$. La température était de 23° . Cette variation de f est incompatible avec la formule de Vessot-King (339) qui ne prévoit qu'une dispersion beaucoup plus faible et sans minimum. Turner a cru qu'elle s'accordait au contraire à peu près avec la relation

$$(341) \quad f = A/(p_0 - p)^2$$

où A est une constante, p la fréquence de l'onde incidente, p_0 la fréquence propre — supposée unique — de la molécule dans l'ultra-violet ; cette fréquence, déterminée en représentant l'indice en

fonction de la longueur d'onde à l'aide de la formule de Sellmeier, est 1800 Å. Mais, justement, remplaçons dans la formule de Vessot-King, l'indice par son expression tirée de la formule de Sellmeier, f prend, à peu près, la forme (341). Il est donc difficile de souscrire à l'opinion de Turner. D'ailleurs la formule (341) donne, pour $\lambda = 400 \text{ m}\mu$,

$$f(\lambda)/f(546) = 1,3$$

seulement.

Il est impossible de savoir si la formule nouvelle (337) donne un accord meilleur au sujet de la dispersion de $\Re$ parce que la variation avec la longueur d'onde de $\partial n/\partial P$ n'a pas été étudiée dans le cas du benzène. Notons cependant que la formule (337) est assez complexe et peut conduire, même pour des dispersions simples de n , n_g et $\partial n/\partial P$ à une dispersion plus accidentée du rapport de Rayleigh :

Admettons que le minimum de $\Re$ est atteint pour $\lambda = 589 \text{ m}\mu$, ce qui est une approximation suffisante pour le calcul qui suit. Posons, pour alléger l'écriture,

$$(342) \quad S \equiv (8.n. \frac{n_g - 1}{M} . V.d.\partial n/\partial p) / [8.n. \frac{n_g - 1}{M} . V.d.\partial n/\partial p - \beta(n^2 - 1)^2];$$

dérivons (337) membre à membre par rapport à la longueur d'onde. Nous regardons Δ comme constant. Il vient pour $\lambda = 589 \text{ m}\mu$

$$(343) \quad \begin{aligned} \partial \log (\lambda^4 \Re) / \partial \lambda \equiv \partial \log f / \partial \lambda \equiv & \left[\frac{4}{n} - \frac{8n}{n^2 + 1} + \frac{S}{n} - 4(S-1) \frac{n}{n^2 - 1} \right] \partial n / \partial \lambda \\ & + S. \frac{1}{n_g - 1} . \partial n_g / \partial \lambda + S \frac{1}{\partial n / \partial P} . \partial^2 n / \partial P \partial \lambda = 0, \end{aligned}$$

ce qui conduit pour le benzène à 20° à

$$[\partial^2 n / \partial P \partial \lambda] / (\partial n / \partial P) = -1,7.10^{-5};$$

la longueur d'onde est exprimée en $\text{m}\mu$. Le résultat doit être regardé seulement comme un ordre de grandeur.

Or, voici ci-dessous un tableau des valeurs de

$$(344) \quad (\partial^2 n / \partial P \partial \lambda) / (\partial n / \partial P)$$

pour différents composés. Les premiers nombres, jusqu'à l'acétone compris, sont déduits des mesures de $\partial n/\partial P$ publiées par Eisele [67], les suivants des mesures de Himstedt et Wertheimer [66]. La première colonne du tableau donne la substance, la seconde la température approximative de mesure, la troisième la valeur

du rapport (344) calculée entre 653 et 589 μ ; la colonne suivante donne le même rapport calculé entre 589 et 546 μ . Sur une même substance, les mesures aux différentes longueurs d'ondes n'ont pu être effectuées rigoureusement à la même température ; les corrections à prévoir de ce fait sont notées dans la dernière colonne, avec le signe + quand ces corrections, difficiles à évaluer exactement, auraient pour effet d'accroître l'écart entre les deux valeurs de (344) inscrites en regard, avec le signe — dans le cas contraire et avec le signe 0 quand elles semblent négligeables :

Toluène	15°	— 3,4.10 ⁻⁵	— 14.10 ⁻⁵	—
Anisol	10,2	13	45	+
Alcool benzylique	14,4	17	1,8	0
Orthonitrotoluène	15	1,3	1,7	—
Ethylbenzène ...	14,3	1,1	27	0
Nitrométhane....	19	22	2,5	0
Acétone	16	5,5	17	—
Chloroforme	15	7,6	31	—
Hexane	12,5	28	87	—
Bromobenzène ...	11,7	37	9,5	+
Chlorobenzène ...	8,8	20	45	0
Nitrobenzène	9 à 10			trop incertain
Chloroforme	15	7,6	31	—

Les valeurs de dn/dP sont données par les auteurs avec 4 chiffres significatifs ; comme les différentes séries de mesures n'ont pas comporté de substance commune il est assez difficile d'avoir une idée exacte de la précision. Admettons, à tort ou à raison, que seuls les trois premiers chiffres significatifs sont justifiés ; l'erreur à craindre sur les nombres du tableau précédent est de 2.10^{-5} elle ne saurait en modifier profondément l'aspect :

La dispersion $\mathcal{R}$ de pour le benzène serait explicable si celui-ci se comportait au point de vue de l'effet de la pression comme l'éthylbenzène.

Ajoutons quelques remarques sur l'effet de la température. Ramachandra Rao [37] a étudié en lumière blanche l'isopentane, le pentane normal, l'éther, les alcools méthylique, éthylique, l'acide acétique, le benzène, le nitrobenzène ; Krishnan [74] a étudié avec une cellule photoélectrique l'acide formique, l'acide acétique, l'acide propionique, l'acide butyrique normal ; enfin Jogarao [75], avec un spectrographe à fente large, a étudié le benzène, l'acide formique et l'acide acétique pour la longueur

d'onde $4358 \text{ \AA}$ et le nitrobenzène pour la longueur d'onde $4560 \text{ \AA}$. Les mesures furent relatives et donnent pour chaque liquide le rapport

$$\mathfrak{R}/\mathfrak{R}_0,$$

où $\mathfrak{R}$ est le rapport de Rayleigh à une température quelconque et $\mathfrak{R}_0$ le même rapport à une température choisie comme base. Ces trois expérimentateurs ne mesuraient pas exactement la même chose ; il existe toutefois trop de contradictions entre leurs résultats pour qu'on puisse en tirer une conclusion claire. Ainsi, à propos de l'acide acétique, Ramachandra Rao et Jogaro trouvent que le rapport de Rayleigh augmente avec la température d'environ 20 % dans un intervalle de 100° environ, cependant que Krishan trouve une diminution encore plus importante. Les formules théoriques ne prévoient qu'une variation faible, malgré la rapide augmentation de la compressibilité avec la température parce que la dépolarisation diminue beaucoup pour l'acide acétique dans les mêmes conditions. Nous avons néanmoins cru pouvoir admettre les nombres proposés avec un certain accord pour Ramachandra Rao et Jogarao pour le benzène : ils confirment les prévisions théoriques de (337) pour $\lambda = 5890 \text{ \AA}$ et donnent

$$\partial \mathfrak{R} / \partial T = 0,006 \mathfrak{R}.$$

9. Conclusions. — Nous avons établi avec des hypothèses restrictives une expression (337) du rapport de Rayleigh, valable pour un liquide comme l'argon ; les raisonnements ont été classiques, non quantiques ; le rôle de l'agitation thermique dans la structure de la lumière diffusée a été négligé.

Faute de données appropriées, nous avons tenté d'appliquer la formule obtenue à des liquides complexes. Il y a quelques symptômes de vérification satisfaisante avec le benzène, mais il n'en est pas de même avec l'eau. L'ancienne expression du rapport de Rayleigh donnée par Vessot-King, Rocard, Cabannes, n'est pas extrêmement différente de (337) : les deux expressions se confondent lorsque la formule de Lorenz-Lorentz est vérifiée. L'ancienne expression est supérieure à la nouvelle pour l'eau ; elle est également satisfaisante pour une dizaine d'autres liquides auxquels nous ne pouvons appliquer actuellement la formule (337).

La conclusion qui s'impose est que le sujet n'est pas épuisé :

il faut demander aux expérimentateurs encore un effort pour l'étude, à tous les points de vue possibles, des liquides les plus simples et aux théoriciens d'étendre l'utilité de leurs calculs, soit en partant d'hypothèses mécaniques plus exactes, soit d'avoir le courage d'aborder les problèmes relatifs à des molécules complexes.

10. Remarques sur le domaine critique. — Ornstein et Zernike [27] ont fait remarquer les premiers que les calculs de diffusion cessent d'être valables lorsque la densité simultanée ν_{12} ne tend pas assez vite vers le carré de la densité moléculaire ν^2 lorsque la distance $M_1 M_2$ augmente, ce qui a quelque chance de se produire dans le domaine critique ; ils ont essayé de compléter la théorie dans ce cas, mais nous ne pouvons les suivre dans le développement de leurs conceptions. Rocard a d'ailleurs montré que leurs conclusions sont inacceptables (voir [59]). Il s'agit là d'un problème intermédiaire entre celui de la diffusion ordinaire et celui de la diffusion des rayons X. La moyenne (269) doit s'écrire alors

$$W = \int_V \left\{ \nu_1 + \int (\nu_{12} - \nu^2) \cos [p(y_2 - y_1) - l(x_2 - x_1) - m(y_2 - y_1) - n(z_2 - z_1)] d\omega_2 \right\} \mathcal{F}_1 \mathcal{F}_1' d\omega_1 ;$$

l, m, n . sont les paramètres directeurs de l'onde incidente ; la longueur d'onde est

$$2\pi/p = 2\pi/\sqrt{l^2 + m^2 + n^2} ;$$

pour la diffusion ordinaire, le cosinus est à confondre avec 1 ; pour la diffusion des rayons X, il doit être conservé tel que ; pour la diffusion intermédiaire il est à remplacer par les premiers termes du développement en série entière

$$\cos [p(y_2 - y_1) - l(x_2 - x_1) - m(y_2 - y_1) - n(z_2 - z_1)] = 1 - \frac{1}{2} [p(y_2 - y_1) - l(x_2 - x_1) - m(y_2 - y_1) - n(z_2 - z_1)]^2 + \dots,$$

ce qui conduit à la formule approchée

$$(345) \quad W = \int_V [\nu_1 + \int (\nu_{12} - \nu^2) d\omega_2 - \frac{1}{3} p(p+m) \int (\nu_{12} - \nu^2) r_{12}^2 d\omega_2] \mathcal{F}_1 \mathcal{F}_1' d\omega_1.$$

Il est inutile de transformer de la même manière les moyennes W_I, W_{II} , etc., parce qu'il est impossible d'arriver à quelque ré-

sultat simple. En gros, dans la diffusion ordinaire, ces moyennes sont négligeables, puisqu'en les laissant de côté, on aboutit à la formule de Vessot-King. Admettons qu'il en soit de même pour la diffusion intermédiaire, c'est-à-dire pour un fluide voisin de l'état critique. Alors (345) contient deux conclusions intéressantes qu'il est légitime de généraliser pour un mélange binaire, qui présente un point critique de dissolution étudié, à la concentration critique :

1° en fonction de la longueur d'onde le rapport de Rayleigh est de la forme

$$(346) \quad \mathfrak{R} = A\lambda^{-4} - B\lambda^{-6}$$

où A sûrement et B très probablement, parce que les molécules tendent à se grouper en laissant des vides lorsque le fluide est soumis aux conditions critiques ou à des conditions voisines, sont des constantes positives. (346) peut encore s'écrire à la précision des expériences

$$\mathfrak{R} = A\lambda^{-n}$$

où n est un exposant plus petit que 4.

Effectivement Rousset [59] a montré, en mesurant non le rapport de Rayleigh mais le coefficient d'absorption et non pas avec un fluide pur, mais avec un mélange, que l'exposant n , d'abord égal à 4, diminue, au moins pour certains mélanges, lorsque la température tend vers la température critique de dissolution. Le phénomène a été observé avec les mélanges

eau-acide isobutyrique,

aniline-cyclohexane ;

il ne se manifeste pas avec les mélanges

hexane-nitrobenzène,

eau-triéthylamine.

2° le paramètre m est donné par la relation

$$m = p \cos \theta$$

où θ est l'angle d'« observation », compris entre 0 et π radians, formé par la direction d'observation avec la direction de la lumière incidente. Les observations usuelles sont faites avec

$$\theta = \pi/2 ;$$

d'après (345) l'intensité diffusée est plus petite, toutes choses égales d'ailleurs, pour un angle d'observation $\pi - \theta$ que pour

l'angle θ (supposé plus petit que $\pi/2$) : la diffusion arrière est moins intense que la diffusion avant. Ce phénomène a été mis en évidence par Rousset pour les trois mélanges

eau-acide isobutyrique,

aniline-cyclohexane,

aniline-essence de térébenthine ;

l'observation a été négative avec les mélanges

hexane-nitrobenzène,

eau-triéthylamine,

sulfure de carbone-alcool méthylique.

Ce sont donc apparemment les mêmes mélanges qui présentent les deux phénomènes ; ces deux phénomènes augmentent beaucoup naturellement quand la température tend vers la température critique et s'estompent au cas contraire. Il faut admettre que pour les autres mélanges, la structure « fine » a un « grain » qui reste négligeable devant la longueur d'onde même jusqu'au point critique.

Rousset a encore établi une autre propriété importante des mélanges binaires. Utilisons le montage habituel : la lumière incidente est complètement dépolarisée, l'angle d'observation est égal à $\pi/2$. Mesurons le rapport de dépolarisation Δ , éliminons l'effet de la diffusion secondaire : le rapport de dépolarisation tend vers 0, quand la température tend vers la température critique. Ce résultat doit évidemment être encore valable, pour un fluide pur constitué de molécules isotropes — lequel d'ailleurs de toute manière, à l'exemple du tétrachlorure de carbone, ne dépolarise jamais beaucoup la lumière. Théoriquement, dans le cas des molécules isotropes, le rapport de dépolarisation est donné par (330) ; dans cette expression figure un dénominateur qui varie comme la compressibilité et augmente beaucoup au voisinage du point critique ; le numérateur est proportionnel à H défini par (320) ; il est difficile de prouver rigoureusement que ce numérateur reste petit quand la température tend vers la température critique ; il convient toutefois de remarquer que les intégrales qui constituent H sont analogues ou identiques à celles qui figurent dans le terme correctif de F de la formule de Lorenz-Lorentz (voir 245) et qui, pour cette raison, sont sûrement petites. Il semble donc qu'encore ici il y a accord entre la théorie et l'expérience.

Un autre phénomène a été découvert par R. S. Krishnan [60], [74] : il s'observe en plaçant un polariseur rectiligne sur le faisceau incident ; le faisceau incident et la direction d'observation sont rectangulaires et, par exemple horizontaux ; le vecteur électrique de l'onde incidente est également horizontal. D'après la théorie ordinaire de la diffusion la lumière recueillie est complètement dépolarisée. Cette affirmation est effectivement confirmée par l'étude de l'alcool méthylique, l'acétone, le chlorobenzène, l'heptane normal, l'alcool allylique, l'acide propionique et l'acide butyrique normal ; elle est mise en défaut au contraire par le mélange de composition critique sulfure de carbone-alcool méthylique, par d'autres mélanges [85], par l'acide formique et l'acide acétique. Cette dépolarisation disparaît d'ailleurs par élévation de température. Krishnan explique ce phénomène par l'existence d'agrégats moléculaires qui ne seraient pas très petits devant la longueur d'onde et indique une formule, valable avec des hypothèses très générales, qui est vérifiée de manière satisfaisante.

Le phénomène de Krishnan s'observe également avec les verres [76] et les solutions colloïdales [77] ; son interprétation présente alors des nuances qu'il n'est pas question d'examiner ici. Bornons-nous à remarquer à propos des liquides que 1° ce phénomène n'est pas inexplicable d'après la théorie pour un fluide à molécules isotropes voisin de l'état critique ; mais pour y parvenir, il faudra tenir compte dans le développement en série par rapport à la polarisabilité qui représente la diffusion, de termes de rang élevé et supposer en même temps, naturellement que le « grain » du liquide n'est pas très petit devant la longueur d'onde ; 2° ce phénomène paraît s'expliquer plus naturellement pour un liquide à molécules fortement anisotropes : l'interprétation apparaît alors dès l'étude du premier terme du développement en série à condition de supposer que les molécules voisines n'ont pas des orientations indépendantes, et cela même à des distances non très petites devant la longueur d'onde : cette propriété n'est pas forcément liée à l'existence d'une forte compressibilité et peut se présenter hors du domaine critique. La deuxième interprétation peut convenir pour l'acide formique et l'acide acétique ; pour le mélange sulfure de carbone-alcool méthylique, il faut sans doute envisager l'intervention des deux interprétations à la fois.

Le lecteur remarquera que ce paragraphe se termine sans qu'il

soit fait allusion au point critique proprement dit, défini par la présence, à un certain niveau dans le liquide d'une zone de mirage. C'est parce qu'il s'agit là d'un phénomène qui n'a jamais été observé au point de vue de la diffusion de la lumière et dont l'étude théorique présente au point de vue optique d'énormes difficultés qu'il n'est pas urgent de vaincre.

Le présent mémoire n'aurait pu paraître sans les conseils et les encouragements que ne m'ont pas ménagés MM. J. Cabannes et Y. Rocard. Je leur en exprime ici ma profonde reconnaissance.



RÉFÉRENCES

1. ROCARD (Y.). — *Annales de physique* ; X, 1928, p. 117 à 231.
2. CABANNES (J.) avec la collaboration de ROCARD (Y.). — *La diffusion moléculaire de la lumière*, Paris 1929.
3. GIBBS (J.-W.). — *Principes élémentaires de Mécanique Statistique* ; traduction française par CORSERAT (F.) et ROSSIGNOL (J.) ; Paris 1926. Voir également BOREL (E.). — *Mécanique statistique classique*, rédigé par PERRIN (F.) ; Paris 1925.
4. SLATER (J.-C.). — *Phys. Rev.* ; **38**, 1931, p. 237.
Voir également.
UHLING (E.-A.) et UHLENBECK (G.-E.). — *Phys. Rev.* ; **43**, 1933, p. 552,
UHLING (E.-A.). — *Phys. Rev.* ; **46**, 1934, p. 917.
UHLENBECK (G.-E.) et BETH (E.). — *Physica* ; **3**, 1936, p. 729.
LÉON GROPPER. — *Phys. Rev.* ; **50**, 1936, p. 963 et **51**, 1937, p. 50.
5. MAGAT (M.). — *Annales de physique* ; **6**, 1936, p. 108 à 189.
6. FOWLER. — *Proc. Roy. Soc.* ; **149**, 1935, p. 1.
7. MÜLLER (H.). — *Phys. Rev.* ; **50**, 1936, p. 547.
8. PRINS (J.-A.) et PETERSEN (H.). — *Physica* ; **3**, 1936, p. 147.
9. *Handbuch der Radiologie* ; tome VI, 2^e partie, p. 205 ; Leipzig 1934.
10. LORENTZ (H.-A.). — *Proc. Amst.* ; **13**, 1910, p. 92.
11. YVON (J.). — *Actualités scientifiques et industrielles* ; n° 203, Paris 1935.
12. BRILLOUIN (L.). — *Les statistiques quantiques et leurs applications* ; tome I. p. 91, Paris 1930.
13. SMOLUCHOWSKI (M.). — *Ann. der Phys.* ; **25**, 1908, p. 205 à 226.
14. ORNSTEIN (L.-S.) et ZERNIKE (F.). — *Proc. Amsterdam* ; **17**, 1914, p. 793.
15. ZERNIKE (F.) et PRINS (J.-A.). — *Zeit. f. Phys.* ; **41**, 1927, p. 184.
16. ROCARD (Y.). — *J. de Phys.* ; **7**, 1933, p. 165.
17. EINSTEIN (A.). — *Ann. der Phys.* ; **33**, 1910, p. 1275 à 1298.
18. BRILLOUIN (L.). — *Ann. de Phys.* ; **17**, 1921, p. 103.
19. BRILLOUIN (L.). — *J. de Phys.* ; **7**, 1936, p. 153.
20. LUCAS (R.). — *C. R.* ; **203**, 1936, p. 773.
21. BRILLOUIN (L.). — Livre jubilaire de M. M. Brillouin ; Paris 1936, p. 213.
22. BORN et KARMAN. — *Phys. Zeit.* ; **13**, 1912, p. 297.
23. GOUY. — *C. R.* ; **115**, 1892, p. 720 ; **116**, 1893, p. 1289 ; **121**, 1895, p. 201.
24. ROCARD (Y.). — *J. de Phys.* ; **7**, 1933 ; p. 533.
25. URSELL. — *Proc. Camb. Phil. Soc.* ; **23**, 1927, p. 685.
26. FOWLER (R.-H.). — *Statistical Mechanics* ; Cambridge, 1929, p. 169.
27. ORNSTEIN (L.-S.) et ZERNIKE (F.). — *Phys. Zeit.* ; **27**, 1926, p. 761.
28. DIDLAUKIES. — *Ann. der Phys.* ; **5**, 1930, p. 205.
29. GINGRICH (N.-S.) et WARREN (B.-E.). — *Phys. Rev.* ; **46**, 1934, p. 248.
30. RAMAN et RAMANATHAN. — *Phil. Mag.* ; **45**, 1923, p. 213 à 224.
31. KIRKWOOD (J.-G.). — *J. chem. Phys.* ; **3**, 1935, p. 300.

32. ROCARD (Y.). — *J. de Phys.* ; **7**, 1930, p. 246.
33. LUCAS (R.) et BIQUARD (P.). — *Revue d'acoustique* ; **3**, 1935, p. 198.
34. DE MALLEMANN (R.). — *Revue générale des Sciences* ; **38**, 1927, p. 453 à 479.
35. PARTHASARATHY (S.). — *Indian J. of Phys.* ; **7**, 1932, p. 243.
36. GOLDET (A.). — *C. R.* ; **197**, 1933, p. 1612.
37. RAMACHANDRA RAO. — *Indian J. of Phys.* ; **2**, 1927, p. 61.
38. RAMAN (C.-V.) et KRISHNAN (K.-S.). — *Proc. Roy. Soc* ; **117**, 1928, p. 589.
39. REICHE. — *Ann. der Phys.* ; **50**, 1915, p. 1 et p. 121.
40. DE MALLEMANN (R.). — *C. R.* ; **187**, 1928, p. 536 et p. 889.
41. BOUHET. — *Ann. de Phys.* ; **15**, 1931, p. 6.
42. KEYES (F.-G.) et KIRKWOOD (J.-G.). — *Phys. Rev.* ; **37**, 1931, p. 202.
43. ERRERA (J.). — *Polarisation diélectrique* ; Paris, 1928.
44. CAGNIARD (L.). — Les variations du pouvoir inducteur spécifique des fluides ; *Mémorial des Sciences Physiques* ; Paris 1931.
45. WATSON (H.-E.) GUNDR A RAO (G.) et RAMASWAMY (K.-L.). — *Proc. Roy. Soc.*, **132**, 1936, p. 569 à 585.
46. PHILLIPS. — *Proc. Roy. Soc.* ; **47**, 1920, p. 234.
47. KEESOM (W.-H.). — *C. R.* ; **183**, 1926, p. 26.
48. WOLFKE et KEESOM. — *Comm. Leiden* **171 b**.
49. LENNAN (J.-Mc.), JACOBSEN (R.-C.), WILHELM (J.-O.). — *Trans. Roy. Soc. Canada* ; section III, **24**, 1930, p. 37 à 46.
50. TANGL. — *Annn. der Phys.* ; **23**, 1907, p. 559 et **26**, 1908, p. 59.
51. BODAREU. — *Cim.* ; (6), **7**, 1914, p. 165 à 178.
52. UHLIG (H.-H.), KIRKWOOD (J.-G.) et KEYES (F.-G.). — *J. Chem. Phys.* ; **1**, 1933, p. 155.
53. MICHELS (A.), JASPERS (A.) et SANDERS (P.). — *Physica* ; **1**, 1934, p. 627.
54. FAJANS. — *Zeit. f. phys. Chem.* ; **24 B**, 1934, p. 98.
55. HOLBORN et OTTO. — *Zeit. f. Phys.* ; **38**, 1926, p. 359 et mémoires antérieurs.
56. DE SMEDT (J.) et KEESOM (W.-H.). — *J. de phys.* ; **6**, 1923, p. 144.
57. MENKE (H.). — *Phys. Zeit.* ; **33**, 1932, p. 593.
58. WÜSTHOFF (P.). — *Ann. der phys.* ; **27**, 1936, p. 312.
59. ROUSSET (A.). — *Ann. de phys.* ; **5**, 1936, p. 5 ; et *J. de Phys.* ; **6**, 1935, p. 507.
60. KRISHNAN (R.-S.). — *Proc. indian acad.* ; **1**, 1934, p. 211.
61. YVON (J.). — *C. R.* ; **202**, 1936, p. 212.
62. CABANNES (J.). — *Ann. de Phys.* ; **15**, 1921, p. 1.
63. Lord RAYLEIGH. — *Phil. Mag.* ; **25**, 1918, p. 373.
64. TYRER. — *J. chem. Soc.* ; **103**, 1913, p. 1675.
65. ZEHNDER et ZEHNDER et RÖNTGEN. — *Tables de Landolt*.
66. HIMSTEDT (F.) et WERTHEIMER (I.). — *Ann. der Phys.* ; **67**, 1922, p. 395.
67. EISELE (I.). — *Ann. der phys.* ; **76**, 1925, p. 400.
68. TURNER (A.-F.). — Visuelle Helligkeitsmessungen der Rayleigh-Streuung des Benzols in Abhängigkeit von der Wellenlänge ; Dissertation, Berlin 1934.
69. LOWERY. — En particulier tables de Landolt.
70. CANALO (E.) et PEYROT (P.). — *C. R.* ; **203**, 1936, p. 998.
71. VENKATESWARAN (S.). — *Phil. Mag.* ; **14**, 1932, p. 258.
RANGANADHAM (S.-P.). — *Indian J. of Phys.* ; **7**, 1932, p. 353.
KRISHNAN (K.-S.) et SIRCAR (A.). — *Indian J. of Phys.* ; **6**, 1931, p. 193.
MITRA (S.-M.). — *Zeits. f. Phys.* ; **96**, 1935, p. 29.

72. ROUSSET (A.). — *C. R.* ; **202**, 1936, p. 654.
 73. PEYROT (P.). — *C. R.* ; **203**, 1936, p. 1512.
 74. KRISHNAN (R.-S.). — *Proc. indian Acad.* ; **3**, 1936, p. 126.
 75. JOGARAO (Ch.-V.). — *Proc. indian Acad.* ; **3**, 1936, p. 377.
 76. KRISHNAN (R.-S.). — *Proc. indian Acad.* ; **3**, 1936, p. 211.
 77. DAURE (P.), KASTLER (A.) et TISSIER (R.). — *J. de Phys.* ; **7**, 1936, p. 126 S.
 78. BERNAL (J.-D.). — *Faraday Society* ; congrès de 1936, communication 6.
 79. MAYER (J.-E.). — *J. chem. Phys.* ; **5**, 1937, p. 67.
MAYER (J.-E.) et ACKERMANN (P.-S.). — **5**, 1937, p. 74.
 80. HÖLEMANN (P.). — *Zeits. f. phys. Chem.* ; **32**, 1936, p. 353 à 386.
 81. BOY (S.-F.). — *Proc. Soc.* ; **144**, 1934, p. 643 et p. 655.
 82. RAMA RAO (B.-S.). — *Proc. Indian Acad.* ; **3**, 1936, p. 240 à 243 et p. 244 à 248.
 83. PARTHASARATHY. — *Indian J. of Phys.* ; **8**, 1934, p. 275.
 84. GANS (R.) et STUART (H.-A.). — *Zeits f. Phys.* ; **86**, 1933, p. 765.
 85. KRISHNAN (R.-S.). — *Proc. indian Acad.* ; **2**, 1935, p. 221.
 86. STEWART (C.-W.). — *Rev. Modern Phys.* ; **2**, 1930, p. 116.
 87. RANDALL (J.-T.). — *Faraday Society* ; congrès de 1936 ; communication 11.
 88. Consulter :
BERNAL et FOWLER. — *Jour. chem. Phys.*, **1**, 1933, p. 515.
MAGAT [5].
LONDON. — *Proc. Roy. Soc.* ; **153**, 1936, p. 576.
A propos des travaux de Andrade voir l'exposé récent de FRENKEL (J.).
— *Faraday Society* ; congrès de 1936 ; communication 3.
BAUER (E.), MAGAT (M.) et SURDIN (M.). — *J. de Phys.* ; **7**, 1936, p. 441.
[89] LUCAS (R.). — *J. de physique* ; **8**, 1937, p. 41.
- La bibliographie est à compléter par celle donnée dans les mémoires [1] et [2] et par la thèse de P. Peyrot (Paris, 1937) qui vient de paraître.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	I- 3
CHAPITRE I. — Fluctuation en densité	I- 8
CHAPITRE II. — Fluctuations en densité et en concentration dans les mélanges binaires	I-42
CHAPITRE III. — Esquisse d'une représentation de l'agitation ther- mique dans un fluide sous forme ondulatoire qui tient compte, con- trairement aux conceptions d'Einstein de la structure moléculaire des fluides.	I-56
CHAPITRE IV. — Théorie cinétique de la constante diélectrique d'un liquide monoatomique non polaire. Théorie de la réfraction.....	II-61
CHAPITRE V. — Diffusion de la lumière.....	II-87

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

STRUCTURE DE LA MOLECULE D'EAU

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 9 Juin 1937.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY

Saint-Amand (Cher), France. — Imprimerie R. Bussière. — 23-6-1937.
